

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LE GRAND DES CLOIZEAUX

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des transitions entre états métalliques
et isolants. — Application aux bandes d'impureté et aux
anti-ferromagnétiques.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Mars 1959 devant la Commission d'examen :

MM. P. AIGRAIN	<i>Président.</i>
M. LEVY	} <i>Examineurs.</i>
J. FRIEDEL	

SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.

13, Quai Anatole-France

PARIS 7^e

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques LE GRAND DES CLOIZEAUX

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude des transitions entre états métalliques et isolants. — Application aux bandes d'impureté et aux anti-ferromagnétiques.

2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Mars 1959 devant la Commission d'examen :

MM. P. AIGRAIN	<i>Président.</i>
M. LEVY	} <i>Examineurs.</i>
J. FRIEDEL	

SERVICE DES PUBLICATIONS DU C. N. R. S.

13, Quai Anatole-France

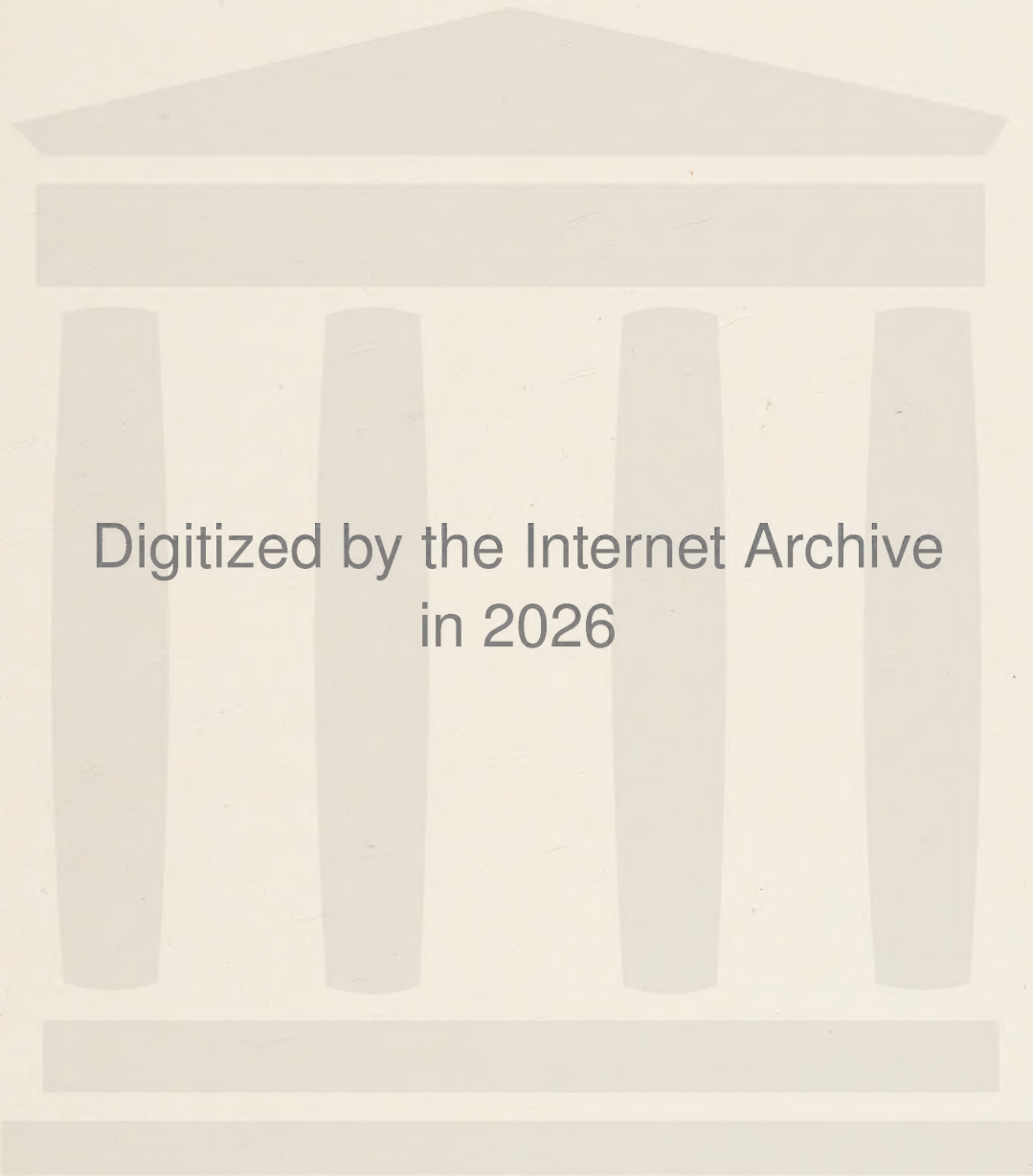
PARIS 7^e

PROFESSEURS

G. JULIA. T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
 FOCH. T Mécanique physique et expérimentale.
 DE BROGLIE. T Théories physiques.
 PRENANT. T Anatomie et Histol. comparées.
 PÉRÉS. T Mécanique des fluides et applications.
 M. CURIE. T Physique (S. P. N. C.).
 BARRABÉ. T Géologie struct. et Géologie appliquée.
 BOURCART. T Géogr. physique et Géol. dynamique.
 PLANTEFOL. T Botanique.
 GRASSÉ. T Évolution des êtres organisés.
 PRÉVOST. T Chimie organique.
 BOULIGAND. T Application de l'analyse à la Géométrie.
 CHAUDRON. T Chimie appliquée.
 WYART. T Minéralogie.
 TEISSIER. T Zoologie.
 MANGENOT. T Biologie végétale.
 P. AUGER. T Physique quantique et Relativité.
 MONNIER. T Physiologie générale.
 PIVETEAU. T Paléontologie.
 ROCARD. T Physique (E. N. S.).
 H. CARTAN. T Mathématiques (E. N. S.).
 LAFFITE. T Chimie générale.
 FAYARD. T Géométrie supérieure.
 COULOMB. T Physique du Globe.
 M^{lle} COUSIN. T Biologie animale (S. P. C. N.)
 CHRÉTIEN. T Chimie minérale.
 P. DRACH. T Zoologie.
 KASTLER. T Physique (E. N. S.).
 EPHRUSSI. T Génétique.
 WURMSER. T Biologie physico-chimique.
 RIVIÈRE. T Géologie (S. P. C. N.) Orsay.
 GAUTHERET. T Biologie végétale (P. C. B.).
 LUCAS. T Recherches physiques.
 A. THOMAS. T Biologie cellulaire.
 ARNULF. T Optique appliquée.
 M. MORAND. T Enseignement de Physique.
 SOLEILLET. T Physique (P. C. B.).
 FORTIER. T Mécanique expérimentale des fluides.
 DANJON. T Astronomie.
 LAPORTE. T Physique générale et radioactivité.
 JANET. T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
 PETIT. T Biologie maritime.
 QUENEY. T Météorologie et Dynamique atmosphérique.
 GALLIEN. T Embryologie.
 EICHHORN. T Biologie végétale (S. P. C. N.).
 DE CUGNAC. T Biologie végétale (S. P. C. N.).
 M^{lle} CAUCHOIS. T Chimie physique.
 THELLIER. T Physique du Globe.
 L'HÉRITIER. T Génétique.
 GRIVET. T Radioélectricité.
 PONCIN. T Mécanique générale.
 DUBREIL. T Arithmétique et Théorie des nombres.
 QUELET. T Chimie organique.
 CAGNIARD. T Géophysique appliquée.
 CHAMPETIER. T Chimie macromoléculaire.
 CUVILLIER. T Micropaléontologie.
 JUNG. T Pétrographie.
 TRILLAT. T Microscopie et Diffraction électronique.
 WIEMANN. T Chimie organique et structurale.
 JACQUINOT. T Spectroscopie et Physique céleste.
 VASSY. T Physique de l'Atmosphère.
 DESTOUCHES. T Théories physiques.
 PRUVOST. T Géologie.
 AMIEL. T Chimie générale.
 HOCART. T Minéralogie.
 J. P. MATHIEU. T Physique (Orsay).
 COUTEAUX. T Biologie animale (P. C. B.).
 MAY. T Zoologie (Orsay).
 CHOQUET. T Théorie des fonctions et Topologie.
 FELDMANN. T Biologie végétale marine.
 GUINIER. T Physique des Solides.
 JOST. T Physiologie comparée.
 FORTET. T Calcul des prob. et Physique mathématique.
 SCHWARTZ. T Calcul différentiel et intégral.
 CHOUARD. T Physiologie végétale.
 MALAVARD. T Aviation.
 BRELOT. T Calcul différentiel.
 NORMANT. T Synthèse organique.
 BENARD. T Chimie minérale.
 BUVAT. T Botanique (E. N. S.).
 DUGUÉ. T Statistiques mathématiques.
 GELOSO. T Chimie (S. P. C. N.).
 SOULAIRAC. T Psychophysologie.
 ULRICH. T Physiologie végétale.
 MARÉCHAL. T Optique théorique et appliquée.
 KIRRMANN. T Théories chimiques.
 CHADEFAUD. T Botanique.
 DESTRIAU. T Physique (M. P. C.).
 M^{lle} LE BRETON. T Physiologie générale.
 SALEM. T Mathématiques générales.
 LELONG. T Mathématiques générales.
 DEVILLERS. T Anatomie et Histologie comparées.
 EBERSMANN. T Topologie algébrique.
 FRANÇON. T Physique (S. P. C. N.).
 GLANGAUD. T Géographie physique et Géologie dynamique.
 GODEMENT. T Mathématiques (M. G. P.).
 PISOT. T Techniques mathématiques de la Physique.
 ROCH E. T Géologie.

SCHATZMAN. T Astrophysique.
 TERNIER. T Paléontologie stratigraphique.
 ZAMANSKY. T Mathématiques générales.
 LENNUIER. T Physique (M. G. P.).
 RIZET. T Génétique.
 ROUTHIER. T Géologie appliquée.
 M^{me} TONNELAT. T Relativité.
 DIXMIER. T Mathématiques (M. P. C.).
 SOUCHAY. T Chimie générale.
 AIGRAIN. T Electrotechnique générale.
 BRUSSET. T Chimie minérale.
 M. LÉVY. T Physique théorique des hautes énergies.
 M^{me} CHAIX. Chimie biologique.
 M^{me} HUREL-PY. Biologie végétale (P. C. B.).
 PIAUX. Chimie (M. P. C.).
 BRUN. T Mécanique expérimentale des fluides.
 LEDERER. T Chimie biologique.
 M^{me} DUBREIL. T Mathématiques.
 M^{me} LELONG. T Mathématiques (E. N. S.).
 BELLAIR. T Géologie (S. P. C. N.).
 COTTE. T Physique (Orsay).
 DUBOIS J. E. T Chimie organique.
 LAMOTTE. Zoologie (E. N. S.).
 MICHEL André. T Chimie (S. P. C. N.).
 OLMER. T Énergétique générale.
 ROUAULT. T Physique générale.
 GAUTHIER. T Mécanique appliquée.
 BARCHWITZ. T Chimie physique.
 BROUSSEL. T Physique atomique.
 BUSER. Physiologie comparée.
 CAMUS. Physiologie végétale (3^e cycle).
 CASTANG. Physique générale.
 CURIEN. Minéralogie et Cristallographie.
 MOYSE. T Physiologie végétale (Orsay).
 NOIROT. T Évolution des êtres organisés.
 PANNETIER. Chimie (S. P. C. N.).
 POSSOMPES. T Zoologie.
 PULLMANN. Chimie théorique.
 TEILLAC. Physique nucléaire et Radioactivité.
 TONNELAT. Biologie physico-chimique.
 VILLE. T Économétrie.
 WILLEMART. Chimie (P. C. B.).
 DODÉ. T Chimie (S. P. C. N.) Orsay.
 FREYMAN. T Physique générale.
 GUINCHET. T Biologie végétale (Orsay).
 ROLLET. T Chimie (P. C. B.).
 M^{lle} JOSIEN. T Chimie (P. C. B.).
 CHEVALLEY. T Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
 ARNOULT. T Électronique.
 CHAPELLE. T Physique (M. P. C.) (Orsay).
 DELANGE. T Mathématiques (Orsay).
 DENY. T Mathématiques (M. G. P.).
 LUCAS G. T Géologie.
 ALLARD. Chimie physique.
 BERTHELOT. Physique nucléaire et radioactivité.
 BRICADRE. Météorologie et Physique de l'atmosphère.
 M^{re} ALBE-FESSARD. Psychophysologie.
 FRIEDEL. Physique des solides.
 M. JULIA. Étude des molécules organiques complexes.
 LENDER. Biologie animale (S. P. C. N.) (Orsay).
 MAGAT. Physico-chimie des rayonnements.
 M^{lle} QUINTIN. T Electrochimie.
 MONOD. T Chimie du Métabolisme.
 BENOIT. T Physiologie animale.
 DE POSSEL. T Analyse numérique.
 CHARLOT. T Chimie analytique.
 HAÏSSINSKY. T Radiochimie.
 LEMÉE. T Physiologie B. M. P. V.
 GUÉRIN. T Chimie M. P. C.
 CHATELET M. Chimie (S. P. C. N.).
 JEAN. Physique nucléaire et Radioactivité.
 MATTIER. Physique (S. P. C. N.).
 MICHEL (Louis). Physique théorique des hautes énergies.
 RUMPF. Chimie (P. C. B.).
 BERGERARD. Zoologie (Orsay).
 BERTIN. Electronique.
 BOUSSIÈRES. Chimie de Radioéléments.
 M^{me} COUTURE. Physique P. C. B.).
 ELLENBERGER. Géologie structurale et Géologie appliquée.
 FRANC. Biologie animale.
 SCHNELL. Botanique tropicale.
 STOLKOWSKI. Physiologie générale.
 ACHER. Chimie biologique (Orsay).
 BAUDOUIN. Biologie animale (P. C. B.).
 BEAUMONT. Biologie animale (S. P. C. N.).
 BLAMONT. Géophysique Ionosphère.
 BOURREAU. Biologie végétale S. P. C. N. (Orsay).
 CURIE D. Physique (M. G. P.).
 DURAND-DELGA. Géologie.
 FREON. Chimie (P. C. B.).
 HELLER. Physiologie végétale.
 TORTRAT. Calcul des Probabilités.
 GAILLEUX. Géologie (S. P. C. N.).
 MAGNAN. Physique (M. P. C.).
 DAUDEL. Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie
 théorique et à la Physique nucléaire.
 M^{lle} FOURCROY. Biologie végétale (S. P. C. N.).





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547118_0034

TRANSITION ENTRE ÉTATS MÉTALLIQUES ET ISOLANTS POUR UN GAZ D'ÉLECTRONS. APPLICATION AUX BANDES D'IMPURETÉS ET AUX ANTIFERROMAGNÉTIQUES. I.

Par JACQUES DES CLOIZEAUX,
École Normale Supérieure, Laboratoire de Physique.

Résumé. — Dans un solide, l'approximation de Bloch cesse d'être valable lorsque les répulsions coulombiennes entre électrons deviennent importantes par rapport aux largeurs de bandes. On peut montrer sur un modèle simple qu'il y a passage de l'état métallique à l'état isolant. Ce résultat s'obtient grâce à une transformation adéquate qui revient à effectuer une ségrégation des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux. Dans le cas ordonné, il y a antiferromagnétisme partiel, mais la théorie s'applique aussi au cas désordonné. La largeur de la bande interdite ainsi que les pseudo-niveaux électroniques varient avec la température.

Abstract. — In a solid, the Bloch approximation becomes invalid when the coulombic repulsion between electrons is not small as compared to the band width. Then, as it can be shown on a simple model, a transition from the metallic to the insulating state may occur. Such a result is obtained by means of a transformation which leads to a segregation of the electrons of opposite spins on two sublattices. The width of the forbidden band and the electron pseudo-levels are functions of temperature.

I. INTRODUCTION.

1. La théorie des bandes d'énergie et ses insuffisances. — La théorie classique de Bloch dans les cristaux, basée sur les solutions d'une équation de Schrödinger « à un électron », a rendu, ces dernières années, les plus grands services, pour l'étude des propriétés des métaux, des semi-conducteurs et de certains isolants. S'appuyant sur cette théorie, Wilson [1] le premier a indiqué le critère qui permet de distinguer un métal d'un isolant. Si toutes les bandes d'énergie d'un cristal sont, ou complètement remplies, ou tout à fait vides, le corps considéré est isolant (ou semi-conducteur) ; si une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies, alors le corps est métallique. Chaque électron est considéré comme indépendant et en mouvement dans le potentiel moyen créé par le réseau et les autres électrons.

Cette approximation, en fait, ne se justifie que pour des densités électroniques fortes. Par exemple, considérons un gaz d'électrons et soit L la distance moyenne entre deux électrons. Par suite du principe de Pauli, il est facile de voir que l'énergie cinétique varie comme L^{-2} , tandis que l'énergie répulsive entre électrons ne varie que comme L^{-1} . Pour de fortes densités, l'énergie de répulsion coulombienne est faible par rapport à l'énergie de Bloch. Par ailleurs, le principe de Pauli, en interdisant aux électrons de même spin de se rencontrer, tend à réduire l'énergie coulombienne.

Toutefois, la théorie des bandes dans sa forme simple se révèle insuffisante dès que l'on veut tenir compte du fait que deux électrons de spin opposé doivent eux aussi s'éviter. De grands pro-

grès ont été faits ces dernières années dans le calcul de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons. En particulier, Gell-Mann et Brueckner [2] ont réussi à la calculer pour un gaz d'électrons libres, par une méthode de perturbation d'ordre infini, rigoureuse aux fortes densités.

En même temps, de nombreux auteurs, à la suite des travaux de Bohm et Pines [3], ont montré que dans le cas des métaux, la conception d'excitations d'électrons individuels était insuffisante et qu'il fallait aussi introduire des excitations de caractère collectif, les plasmons. Une méthode développée par Sawada, Brueckner, Fukuda et Brout [4] a permis à ces auteurs d'étudier avec précision pour un gaz d'électrons libres très dense les diverses excitations : l'existence de plasmons en découle automatiquement et leur méthode permet de calculer l'énergie de corrélation, le résultat étant absolument identique à celui de Brueckner et Gell-Mann. Les plasmons étant mis à part, les électrons peuvent alors être considérés comme des particules indépendantes se repoussant avec un potentiel écranté, l'effet d'écran étant dû à la polarisation du gaz d'électrons autour d'un électron particulier.

Ainsi ces théories, tout en montrant la nécessité d'introduire des excitations collectives, tendent à justifier les résultats de la théorie des bandes simple, même dans le cas des métaux usuels où l'énergie coulombienne n'est pas du tout négligeable par rapport à l'énergie de Bloch.

Toutefois, si les densités électroniques diminuent, l'énergie de corrélation croît dans de grandes proportions. Imaginons par exemple un cristal formé d'ions et d'électrons à raison d'un électron par ion et faisons croître par la pensée le paramètre cristallin. Chaque électron aura tendance à se conl

centrer autour d'un ion. La largeur de la bande d'énergie diminuera par suite d'un recouvrement plus faible des orbitales atomiques, mais par contre l'énergie de répulsion coulombienne ne diminuera pas si vite et la probabilité de rencontrer deux électrons sur le même atome deviendra de plus en plus faible même si l'on tient compte des effets de polarisation sur les ions voisins. Il arrivera un moment où la théorie des bandes deviendra tout à fait inapplicable. A la limite, nous aurons un électron par atome et la fonction d'onde associée aux électrons du cristal sera du type d'Heitler et London.

Dans ce dernier cas, le corps doit être considéré comme isolant, car il ne peut y avoir conduction électrique que si un électron saute d'ions en ions. Il existe alors une énergie d'excitation qui correspond au passage de cet électron sur un ion voisin et à la séparation de l'ion doublement chargé et du trou ainsi formé.

Le comportement d'un gaz d'électrons libres est analogue lorsque la densité diminue. Pour fixer les idées, désignons par $r_s a_0$ le rayon d'une sphère de volume égal au volume moyen occupé par un électron (a_0 étant le rayon de Bohr). Le nombre sans dimensions r_s définit la densité. Aux fortes densités, $r_s \ll 1$. Pour les métaux alcalins, r_s varie de 1 à 7 (Na : $r_s = 3,9$; Cs : $r_s = 5,5$), et dans ce domaine la théorie des bandes s'applique. Par ailleurs, nous savons que pour des valeurs de r_s supérieures à 25, l'énergie coulombienne devient nettement prédominante ; les électrons se placent aux nœuds d'un réseau cristallin, chaque électron vibrant autour de sa position d'équilibre. Entre ces valeurs extrêmes, le comportement des électrons est mal connu. En effet, *a priori*, ni la théorie des bandes ni la théorie d'Heitler et London ne semblent très satisfaisantes.

En fait, dans une longue série d'articles, Mott [5] a attiré l'attention sur un certain nombre de phénomènes auxquels la théorie des bandes semble inapplicable. Il s'agit : 1) des phénomènes de conduction dans les bandes d'impuretés ; 2) des propriétés électriques des oxydes antiferromagnétiques ; 3) de la nature des électrons dans les terres rares et les métaux de transition.

Dans tous ces cas analysés par Mott, la théorie des bandes prévoit une conductivité de type métallique, en contradiction avec l'expérience.

Dans ce travail, nous essayerons de clarifier le problème, et nous proposerons un modèle susceptible d'expliquer de manière qualitative les différents faits expérimentaux que l'on rencontre dans les deux premiers cas, en laissant de côté la théorie des ferromagnétiques.

La représentation et l'étude simple de ce modèle fait l'objet de l'article I ; l'article II est consacré à une étude plus précise des excitations électroniques et à l'application du modèle au cas désordonné.

2. Bandes d'impuretés dans les semi-conducteurs. Faits expérimentaux. — L'introduction d'impuretés dans un semi-conducteur, comme le germanium ou le silicium, crée à l'intérieur de la bande interdite des niveaux d'énergie supplémentaires. La substitution à l'un des atomes de germanium ou de silicium d'un atome appartenant à l'une des colonnes voisines de la classification de Mendeleiev introduit en particulier des niveaux peu profonds, qui sont donneurs (P, As colonne 5) ou accepteurs (In, Ga colonne 3).

La théorie classique prévoit qu'aux basses températures les électrons de la bande de valence ne peuvent acquérir assez d'énergie pour passer dans la bande de conduction, et la conductivité provient uniquement de l'ionisation des centres d'impuretés.

Mais ce modèle se trouve insuffisant quand on atteint les très basses températures (quelques degrés K). En effet, la conductivité, au lieu de décroître régulièrement de façon exponentielle, atteint un point de saturation à partir duquel elle ne continue à décroître que lentement (voir fig. 1).

On interprète ce fait observé par de nombreux auteurs pour des échantillons de type *n* ou *p*, en disant que les divers niveaux associés à un type d'impuretés forment une bande et qu'il y a conduction dans cette bande d'impureté, les électrons passant d'un centre à un autre par effet tunnel. Cette explication est tout à fait raisonnable. En effet, l'électron ou le trou supplémentaire gravite autour de l'impureté avec une large orbite qui recouvre un bon nombre de mailles du cristal. Le rayon de l'orbite vaut environ : $a \simeq 7 \cdot 10^{-7}$ cm pour le germanium.

Dans les expériences considérées, la densité des centres *n* varie de 10^{15} cm⁻³ à 10^{17} cm⁻³. Par conséquent, $[na^3]^{1/3}$ varie en gros de 0,07 à 0,3.

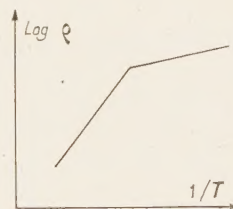


FIG. 1. — Conductivité aux basses températures dans le germanium.

Ces valeurs de $[na^3]^{1/3}$ sont compatibles avec un recouvrement faible des orbitales associées aux centres d'impuretés, ce qui explique une faible conductivité dans la bande d'impureté (bande étroite et forte masse effective). Par ailleurs, plus le cristal est pur, plus la conductivité résiduelle aux basses températures doit être petite, et c'est bien ce que l'on observe expérimentalement.

Examinons alors de plus près les caractères de ce type de conductivité. Des mesures précises de conductivité et d'effet Hall ont été effectuées par Fritzsche et Lark Horowitz [6] sur des échantillons de germanium de type *n* dopés à l'antimoine et de type *p* dopés à l'indium et au gallium. Les résultats obtenus montrent que l'on peut mettre la conductivité sous la forme

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = C_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + C_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + C_3 e^{-\varepsilon_3/kT}.$$

Ces trois termes correspondent aux portions rectilignes que l'on observe sur les courbes de Fritzsche (Log ρ en fonction de $1/T$).

Le premier terme est classique et correspond à l'ionisation des impuretés au profit des bandes de valence et de conduction ($\varepsilon_1 \simeq 8 \cdot 10^{-3}$ eV) le deuxième terme n'apparaît que pour de fortes concentrations en gallium ($\varepsilon_2 \simeq 10^{-3}$ eV à $4 \cdot 10^{-3}$ eV, $C_2 \simeq 4 \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Le troisième terme caractérise la conductivité dans la bande d'impureté ($\varepsilon_3 \simeq 5 \cdot 10^{-5}$ eV à 10^{-3} eV, $C_3 \simeq 10^{-1} \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $5 \cdot 10^{-3} \omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

La valeur de C_2 est presque constante et ne varie pas avec les concentrations, alors que ε_2 croît fortement quand la concentration en impureté diminue. Par ailleurs, la valeur de C_3 qui doit correspondre à la mobilité dans la bande d'impureté augmente fortement avec la densité des impuretés comme il est normal ; l'énergie d'activation ε_3 , au contraire, ne varie que lentement avec la température.

Pour de très fortes concentrations en impuretés ($N > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), la conductivité dans la bande d'impureté devient métallique et ne varie plus que lentement avec la concentration et la température.

Des phénomènes analogues ont été observés sur d'autres semi-conducteurs, par exemple, dans l'antimoniure d'indium [7].

3. Bandes d'impuretés dans les semi-conducteurs.

Théorie. — L'existence des bandes d'impuretés a été reconnue depuis longtemps, et ces bandes ont été étudiées par de nombreux auteurs. En particulier, Erginsoy [8] et Baltensperger [9], utilisant la théorie de Bloch et l'approximation des liaisons fortes, ont calculé l'élargissement des niveaux d'impuretés en supposant que les centres d'impuretés sont situés aux nœuds d'un réseau périodique.

Des doutes ont alors été jetés sur la validité d'une telle hypothèse, et l'on a pu montrer que les bandes d'impuretés associées à des centres répartis au hasard tendent à s'étaler vers les hautes et aussi les basses énergies, tout en s'affinant au centre (voir fig. 2). Cette forme de bande est justifiée par des considérations qualitatives et vérifiée par des calculs exacts exécutés sur des modèles à une dimension [10].

Des calculs ont été effectués également sur des modèles désordonnés à trois dimensions, en particulier par Aigrain et Jancovici [11] et Parmenter [12].

Toutefois ces études de bandes restent dans le domaine de la théorie de Bloch et ne peuvent que très difficilement expliquer l'existence d'une énergie d'activation d'impureté sensiblement constante aux basses températures.

Il est vrai que l'existence de cette énergie d'activation peut être mise en doute, car elle est très faible et la pente de la courbe de conductivité aux basses températures pourrait être attribuée à une variation de la mobilité ; toutefois, cette hypothèse ne semble pas avoir été retenue.

Deux types d'explications ingénieuses ont été donnés récemment par Lafore et De Gennes [13] et par Anderson [14], mais elles ne peuvent s'appliquer qu'aux réseaux désordonnés et à condition que les interactions décroissent très rapidement avec la distance.

Par ailleurs, depuis longtemps Mott [5] a insisté sur le fait que, dans un réseau régulier ou non formé d'ions hydrogénéoïdes, il doit y avoir transition brusque de l'état métallique à l'état non métallique quand la densité diminue (voir fig. 3).

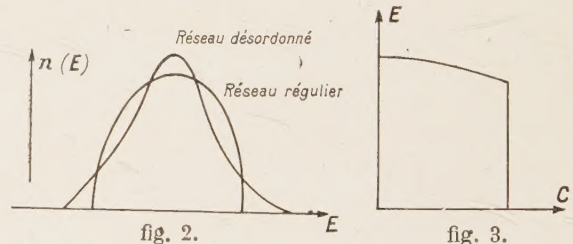


fig. 2.

FIG. 2. — Forme des bandes d'impuretés. en théorie de Bloch.

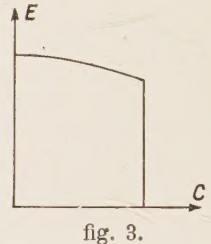


fig. 3.

FIG. 3. — Énergie d'excitation en fonction de la concentration (d'après Mott).

La question se pose alors de savoir comment l'on peut construire un état isolant à partir de fonctions de Bloch. A ce sujet, une suggestion intéressante a été faite par Slater [15], qui suppose que le réseau est antiferromagnétique. L'antiferromagnétisme diminue la périodicité du réseau et introduit un super-réseau dont les mailles sont deux fois plus grandes que les mailles du réseau initial. La zone de Brillouin est alors coupée en deux demi-zones qui ne contiennent plus que $N/2$ niveaux de chaque spin. La substance devient donc isolante.

Ce modèle a été critiqué. Il tend à suggérer qu'il doit y avoir retour à l'état métallique au-dessus du point de Néel, ou encore que les énergies d'activation qui correspondent respectivement à la destruction de l'ordre magnétique à longue distance et à la création de porteurs libres sont du même ordre de grandeur et reliés à la largeur de la bande

interdite. Or l'énergie magnétique provient des forces d'échange qui sont faibles et tendent vers zéro lorsque la densité devient nulle, tandis que l'énergie d'activation des électrons conducteurs est en général très supérieure et tend vers le potentiel d'ionisation de chaque atome lorsque la densité devient nulle. Cette objection toutefois n'apparaît pas comme absolument valable, et nous reviendrons sur ce point.

4. Les oxydes antiferromagnétiques. Faits expérimentaux et théorie. — Il a été signalé depuis longtemps par De Boer et Verwey [16] et par Mott [17] que de nombreux oxydes métalliques possédant une couche $3d$ incomplète étaient cependant des isolants et que la résistivité de spécimens purs et stoechiométriques dépassaient $10^{10} \Omega \text{ cm}$ aux températures ordinaires. La question a été reprise en détail récemment par Morin [18] qui a étudié une série d'oxydes de métaux de transition, du scandium au cuivre.

Ces composés sont formés d'ions métalliques M^{++} ou M^{+++} et d'ions oxygène O^{++} . Les bandes $3d$ sont partiellement remplies et la bande $4s$ est vide. Ces oxydes appartiennent à plusieurs groupes cristallographiques ; les composés comme NiO ou MnO sont cubiques et possèdent la même structure que $NaCl$, les sesquioxides comme Cr_2O_3 sont rhomboédriques.

Tous ces oxydes sont antiferromagnétiques et les moments magnétiques sont portés par les ions métalliques. Chaque ion métallique est entouré par des ions oxygène et la théorie de l'interaction fait appel au super-échange.

En théorie de Bloch, la structure des bandes compatible avec le champ cristallin conduit à attribuer à certains oxydes un caractère métallique : par exemple, dans Ti_2O_3 qui ne contient qu'un seul électron dans la couche $3d$, ou dans NiO qui en contient huit, le remplissage des bandes est incomplet. Certes, le couple spin orbite peut lever certaines dégénérescences, mais est insuffisant pour expliquer les fortes énergies d'ionisation qu'on observe dans les oxydes métalliques et qui d'ailleurs se manifestent par une transparence relative de ces corps ; NiO , par exemple, est vert pâle et Ti_2O_3 violet foncé ⁽¹⁾.

La théorie des bandes sous sa forme simple conduit donc à des résultats aberrants et l'on peut penser que l'approximation de Heitler et London est meilleure et que les fonctions d'onde électroniques sont localisées sur les ions.

Toutefois, une étude précise des spectres d'absorption et de la conductivité conduit Morin à penser

que pour certains oxydes comme Ti_2O_3 ou V_2O_3 , il existe une véritable bande $3d$. Le champ cristallin subdivise cette bande en deux bandes nettement séparées $d\gamma$ et $d\varepsilon$. Dans ces oxydes, la bande $d\gamma$ est vide. Morin, par ailleurs, suggère que la bande $d\varepsilon$ est elle-même scindée par une interaction magnétique d'échange en une bande inférieure pleine et une bande supérieure vide, le mécanisme de cette interaction n'étant pas précisé. Au-dessus du point de Néel, il y aurait fusion des deux sous-bandes et conduction métallique.

En résumé, la théorie des oxydes métalliques à couches incomplètes reste obscure et les phénomènes présentent une forte analogie avec ceux que l'on observe dans les bandes d'impureté.

Dans les deux cas, la théorie de Bloch prévoit des bandes étroites mais de largeur finie. Dans les deux cas, il apparaît, pour les porteurs libres, des énergies d'excitation variables avec la température et la concentration. Nous allons alors essayer d'interpréter ces faits en utilisant des modèles simples.

II. BANDES ÉTROITES ET ÉNERGIES D'ACTIVATION. INTERPRÉTATION THÉORIQUE DES EXPÉRIENCES ET PRÉSENTATION D'UN MODÈLE SIMPLE.

1. Bandes d'impuretés. — Les mesures de Fritzsche sur des échantillons de germanium possédant une faible concentration en impureté, s'interprètent aisément par une structure de bande simple, représentée sur la figure 4.

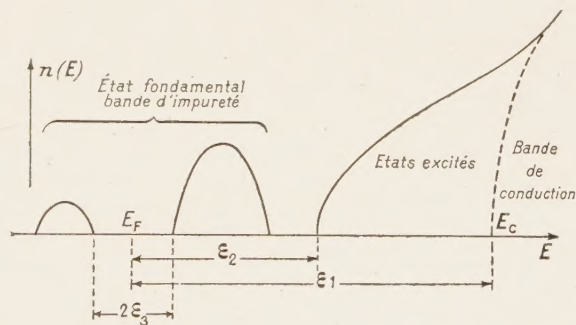


FIG. 4. — Densité de niveaux et bande d'impureté pour de faibles concentrations.

Les caractères des bandes considérées sont les suivants :

a) La bande d'impureté correspondant au niveau fondamental est étroite et scindée en deux sous-bandes séparées par une faille dans les énergies. L'énergie $2\varepsilon_3$ représente la largeur de la faille et varie peu avec la température. La bande inférieure est pleine et la bande supérieure vide. Par ailleurs, ces bandes étant étroites, les masses effectives sont

⁽¹⁾ Pour fixer les idées, rappelons qu'à la limite d'absorption optique $\lambda = 0,4 \mu$ correspond une énergie de 3,1 eV, alors que dans le germanium où l'interaction spin orbite a été calculé, la séparation des niveaux obtenue par ce couplage supplémentaire est de l'ordre de 0,27 eV.

fortes et la mobilité est donc faible. Ainsi se trouve expliqué que le coefficient C_3 soit petit.

b) Les bandes d'impureté correspondant aux niveaux excités (niveaux liés) sont larges et présentent le caractère métallique. Cette hypothèse est tout à fait justifiée, puisque les orbitales sont plus étalées que pour le niveau fondamental. Ce caractère apparaît déjà dans l'approximation hydrogénoïde, mais il est encore renforcé dans la réalité. En effet, la fonction d'onde de l'état fondamental $1s$ est maximum au voisinage du centre d'impureté. Or aux environs du centre d'impureté, l'effet de polarisation diélectrique du milieu ne joue plus, si bien que l'électron est plus fortement attiré par le centre d'impureté. La fonction d'onde de l'état fondamental est alors relativement plus concentrée autour de l'atome d'impureté que les fonctions d'onde des états excités ; ce phénomène se traduit d'ailleurs par un abaissement relatif de l'énergie du niveau fondamental (voir Kohn [19]). L'énergie d'excitation ε_2 correspond au passage d'un électron de la bande fondamentale dans une bande d'impureté excitée (²). La largeur de ces bandes varie beaucoup avec la densité, par conséquent ε_2 doit varier aussi, et sa valeur doit diminuer au fur et à mesure que la densité augmente, ce qui est conforme à l'expérience. Par ailleurs, les bandes étant larges, les masses efficaces sont plus fortes, ce qui explique que le coefficient C_2 soit plus important que C_3 et varie peu avec la concentration.

c) Enfin, l'énergie ε_1 correspond au passage des électrons de la bande fondamentale à la bande de conduction. Le coefficient C_3 est alors bien plus grand que C_1 et C_2 , puisque la densité de niveau dans la bande de conduction est bien supérieure à la densité de niveau dans les bandes d'impureté.

Il nous reste maintenant à interpréter la scission de la bande fondamentale. A ce sujet, nous remarquons que le niveau fondamental d'un centre isolé n'est pas unique, mais formé de plusieurs états presque dégénérés. Ainsi dans le germanium n , cette quasi-dégénérescence est quadruple (sans compter la dégénérescence de spin) et provient des quatre minima de la bande de conduction. La demi-bande inférieure qui doit être pleine, même pour un spécimen partiellement compensé, doit donc comprendre, dans le germanium n , environ sept fois moins de niveaux que la demi-bande vide.

Le niveau de Fermi restera localisé sur la bande d'impureté fondamentale, même si le spécimen n'est pas compensé. Ce modèle est valable pour de faibles densités d'impuretés. Si la densité croît, les bandes d'impuretés s'élargissent et la scission de la bande fondamentale disparaît. En même temps, il y a mélange entre les bandes d'impuretés excitées et la bande fondamentale. La conduction dans la bande d'impureté est alors importante et présente

le caractère métallique comme l'expérience le montre.

2. Oxydes métalliques. — Dans les oxydes métalliques, nous supposons également qu'il y a scission des bandes $3d$. Comme cette scission doit être un phénomène collectif, elle n'aura lieu qu'au voisinage du niveau de Fermi.

Toutefois, et contrairement à l'hypothèse de Morin, nous pensons que cette scission doit subsister au-dessus du point de Néel et que la théorie peut s'appliquer aussi bien à un composé non stoechiométrique qui ne possède pas de point de Néel qu'à un composé pur. Ce point de vue que nous discuterons plus loin sur le plan théorique, se justifie expérimentalement par la forme des courbes de conductivité. Morin remarque lui-même que Ti_2O_3 reste isolant au-dessus du point de Néel comme la plupart des oxydes. D'ailleurs, en général, la valeur de kT_N associée au point de Néel est nettement inférieure à l'énergie d'activation des porteurs. Par exemple, dans Ti_2O_3 , l'énergie d'activation vaut 0,1 eV environ, tandis que la valeur de kT_N n'est que de 0,04 eV.

Notre hypothèse est alors la suivante. Il existe un couplage entre électrons qui provoque une scission de la bande $3d$ et provoque l'apparition d'une énergie d'activation qui décroît avec la température. Le phénomène apparaît à l'état pur dans les composés non stoechiométriques ou désordonnés. De plus, quand l'antiferromagnétisme est possible, celui-ci tend à renforcer le couplage électronique et à abaisser l'énergie de l'état fondamental, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation et une diminution de la conductivité. Au point de Néel, l'antiferromagnétisme disparaît, et il y a retour au cas désordonné et diminution brutale de l'énergie d'activation.

3. Modèle antiferromagnétique. Généralités. — Étudions maintenant un modèle simple, d'ailleurs généralisable, sur lequel nous pourrions analyser le mécanisme de scission de la bande fondamentale. Le système sera formé d'un nombre N d'ions, à chaque ion est associé un seul électron et nous supposons de plus que l'état fondamental de chaque atome formé par un ion et un électron est non dégénéré (mise à part la dégénérescence de spin). La théorie de Bloch montre que la bande d'énergie correspondante, contenant $2N$ niveaux, doit être à moitié pleine.

Mais, comme nous l'avons vu, par suite de la répulsion entre électrons, plus la densité décroît, plus la probabilité de rencontrer deux électrons sur le même ion est faible. A la limite, nous pourrions supposer qu'autour de chaque ion, gravite un électron et un seul, et que l'état de spin d'un électron sur un ion est, ou bien $\alpha(s_z = 1/2)$, ou bien $\beta(s_z = -1/2)$. Les ions peuvent alors être séparés

(²) Cette suggestion a déjà été faite par E. M. Conwell [20],

en deux sous-réseaux ordonnés ou non, suivant la valeur du spin associé à chaque centre. Or l'état fondamental doit être ordonné. Par ailleurs puisque les densités sont faibles, il ne peut y avoir ferromagnétisme (voir Néel [24]). Les deux sous-réseaux A et B formeront donc un ensemble antiferromagnétique. Nous retombons sur le modèle de Slater. La périodicité du réseau est alors réduite, et par conséquent, comme l'a remarqué Slater, le volume de la zone de Brillouin doit être divisé par deux. Notre bande initiale est donc scindée en deux demi-bandes, et ce modèle conduit à une énergie d'activation pour les porteurs libres. Ce résultat est d'ailleurs évident, puisque les fonctions d'onde sont localisées sur chaque ion ; la fonction d'onde du système est du type d'Heitler et London, et nous savons bien qu'il ne peut y avoir conduction sans ionisation d'un centre.

Toutefois, nous devons remarquer que, dans un antiferromagnétique, il existe aussi des excitations de basse énergie, les spinons. Mais ces excitations ont un caractère collectif, comme les plasmons dans les métaux et ne conduisent pas le courant. Nous sommes donc conduits à admettre qu'il existe deux sortes d'excitations, les spinons et les excitations individuelles associées à l'énergie d'ionisation.

Aux basses températures, des spinons sont excités, mais il n'y a pas encore d'excitations individuelles, car l'énergie d'ionisation est trop élevée. Plus la température augmente, plus les deux réseaux A et B deviennent désordonnés, mais et c'est le point important, on doit admettre que les électrons de spins différents restent localisés sur deux sous-réseaux différents ; il n'y a pas création d'états ionisés. Au point de Néel, les deux réseaux deviennent complètement désordonnés ; cependant, il n'y a aucune raison pour que l'énergie d'ionisation des excitations individuelles tende vers zéro. En effet, l'énergie antiferromagnétique provient de l'arrangement régulier des deux sous-réseaux et la valeur T_N associée au point de transition est de l'ordre de grandeur de l'énergie ordre-désordre. Par contre, l'énergie d'ionisation tire son origine de l'existence même des deux sous-réseaux et de la ségrégation des électrons de spins opposés, puisque, de toutes façons, deux électrons de même spin ne peuvent se rencontrer sur un ion.

Remarquons maintenant que l'état antiferromagnétique s'exprime facilement en théorie des bandes. En effet, la bande d'énergie associée aux atomes A ou B contient $N/2$ niveaux de chaque spin, occupés par $N/2$ électrons tous du même spin. La bande est donc pleine pour les électrons du spin en question, et l'on peut considérer que les fonctions d'onde électroniques sont des ondes de Bloch, a_k ou b_k associées respectivement aux deux sous-réseaux A et B .

Supposons alors maintenant que les ions soient rapprochés et que la bande de Bloch ait une largeur

appréciable en comparaison de la répulsion coulombienne. Nous pensons que les électrons de spins opposés qui cherchent à s'éviter, auront encore tendance à se séparer pour se placer sur deux sous-réseaux A et B . Mais cette séparation ne peut être complète, car, dans ce cas, l'énergie de Bloch s'en trouverait fortement augmentée. En d'autres termes, il doit être possible, en théorie des bandes, de trouver une transformation qui ferait passer continûment de l'état de base de Bloch à l'état de base antiferromagnétique, les états intermédiaires étant partiellement antiferromagnétiques. Pour une certaine configuration, l'état de base est celui pour lequel l'énergie est minimum. Une telle formulation est possible et sera développée plus loin ⁽³⁾.

Pour de fortes concentrations électroniques, il est évident qu'il n'y aura pas de ségrégation du tout ; l'énergie coulombienne a simplement pour effet de polariser le plasma électronique autour de chaque électron. C'est cet effet qui a été calculé par Brueckner et Gell-Mann [2], Sawada et Brueckner [3] et Bohm et Pines [3].

Dans le cas où il y a ségrégation partielle des deux sous-réseaux, nous montrerons qu'il existe, pour les excitations individuelles, une énergie d'ionisation variable avec le degré de ségrégation. Ces excitations appartiennent à deux types, celles qui conservent le spin et celles qui le renversent. De plus, notre modèle doit nous permettre de prévoir l'existence d'excitations collectives des deux types : les plasmons qui conservent le spin et les spinons qui le renversent (voir article II).

Par ailleurs, l'antiferromagnétisme doit varier avec la température et, par conséquent, il existe un point de transition antiferromagnétique au point de Néel. Au-dessus de cette température, il y aura ségrégation partielle des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux complètement désordonnés. Malheureusement, ce point de transition sera difficile à mettre en évidence sur notre modèle.

En même temps, au fur et à mesure que la température croît, la ségrégation des électrons qui est un phénomène collectif tend à diminuer, ainsi que l'énergie d'ionisation. Il existe donc un deuxième point de transition qui correspond au retour à l'état métallique.

Naturellement, ce modèle s'applique aussi au cas des centres d'impuretés et des oxydes non stoechiométriques ; dans ce cas encore, il peut y avoir ségrégation des électrons sur deux sous-réseaux, mais ceux-ci ne pouvant jamais être complètement ordonnés, il n'y a pas de point de Néel. Toutefois, et pour plus de commodité, l'étude générale sera faite sur un modèle antiferromagnétique.

⁽³⁾ La question a déjà été abordée de façon quelque peu semblable par Matsubara [22], Lidiard [23] et Tredgold [24].

L'intérêt de la transformation sera alors de nous fournir une représentation intermédiaire entre la représentation de Bloch et celle d'Heitler et London.

III. ÉTUDE MATHÉMATIQUE D'UN MODÈLE ANTIFERROMAGNÉTIQUE.

1. **Hamiltonien du système.** — Soit un cristal formé de N ions et comprenant N électrons. L'évolution du système électronique sera régie par l'hamiltonien classique :

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_I \\ H_0 &= \sum E_k C_k^{+\varepsilon} C_k^\varepsilon \\ H_I &= \frac{1}{2N} \sum_{q \neq 0} g(q, k, u) C_{k+q}^{+\varepsilon} C_{u-q}^{+\eta} C_u^\eta C_k^\varepsilon \end{aligned} \quad (1)$$

$C_k^{+\varepsilon}$ et C_k^ε représentent respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron de spin ε ($\varepsilon = \alpha$ ou $\varepsilon = \beta$) et de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ (partout où il n'y a pas d'ambiguïté possible, et par souci de simplification, nous n'utilisons pas de caractères gras pour les grandeurs vectorielles). Les opérateurs $C_k^{+\varepsilon}$ et C_k^ε obéissent aux relations d'anticommutation classiques :

$$\begin{aligned} [C_k^{+\varepsilon}, C_{k'}^{+\varepsilon'}]_+ &= [C_k^\varepsilon, C_{k'}^{\varepsilon'}]_+ = 0. \\ [C_k^{+\varepsilon}, C_{k'}^{\varepsilon'}]_+ &= \delta_{\varepsilon\varepsilon'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (2)$$

L'opérateur H_0 représente l'hamiltonien de Bloch et les grandeurs E_k sont les énergies associées aux ondes de Bloch. Dans la zone de Brillouin correspondante, on suppose que l'énergie E_k est une fonction univoque du vecteur $\mathbf{k}$. L'opérateur H_I représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et le coefficient $g(q, k, u)$ sera supposé essentiellement positif. La sommation s'applique à tous les indices qui se répètent dans les expressions précédées du signe Somme et s'étend aux N niveaux que comporte la zone de Brillouin ; n est la densité électronique.

Soit alors $\mathbf{r}_j$ les translations élémentaires du cristal. Les translations élémentaires du réseau réciproque sont définies par les équations :

$$\mathbf{p}_j \cdot \mathbf{r}_s = 2\pi \delta_{js}. \quad (3)$$

Par ailleurs, nous aurons les relations :

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{p}_j} = E_{\mathbf{k}} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} g(q + \mathbf{p}_j, k, u) &= g(q, k + \mathbf{p}_j, u) \\ &= g(q, k, u + \mathbf{p}_j) = g(q, k, u). \end{aligned}$$

2. **Existence de deux sous-réseaux A et B et scission de la zone de Brillouin.** — Supposons que les ions que nous considérons, forment un réseau de Bravais et que leurs translations soient identiques aux translations du cristal. Nous pourrions subdiviser notre réseau en deux sous-réseaux A

et B formés de plans parallèles. Remarquons que cette subdivision peut détruire ou non la symétrie du cristal ; ainsi un réseau cubique centré peut être facilement décomposé en deux sous-réseaux cubiques, mais il n'en est pas de même pour un réseau cubique à faces centrées. Quoi qu'il en soit, on peut toujours supposer que les translations $\mathbf{r}_1$ et $\mathbf{r}_2$ font toujours passer d'un atome A à un atome A, ou d'un atome B à un atome B, tandis que $\mathbf{r}_3$ fait passer d'un atome A à un atome B et réciproquement. Les translations élémentaires des sous-réseaux A ou B seront donc $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ et $2\mathbf{r}_3$ et les translations des sous-réseaux réciproques seront $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ et $\mathbf{p} = \mathbf{p}_3/2$.

Ces translations de l'espace des $\mathbf{k}$ conduisent à une zone de Brillouin réduite (DZ_1), intérieure à la zone de Brillouin initiale et de volume moitié. Le reste du volume occupé par la zone de Brillouin initiale forme une autre zone réduite (DZ_2). On passe d'un point d'une zone réduite au point correspondant de l'autre zone réduite par la translation $\mathbf{p}$ (à un multiple près des vecteurs $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ et $\mathbf{p}_3$).

Pour fixer les idées, étudions un exemple simple, celui où les ions forment un réseau cubique centré, l'arête du cube ayant la longueur l (voir fig. 5).

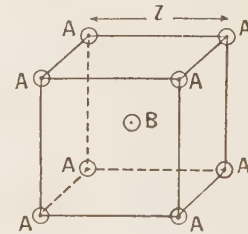


FIG. 5. — Réseau réel cubique centré décomposable en deux sous-réseaux cubiques simples A et B.

Le réseau réciproque est cubique à faces centrées (voir fig. 6), l'arête du cube vaut $2p$ ($lp = 2\pi$).

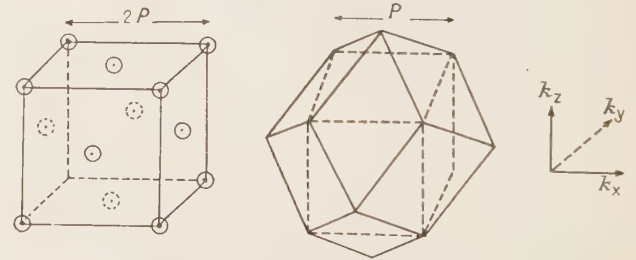


FIG. 6. — Réseau réciproque d'un réseau cubique centré. Zone de Brillouin et zone de Brillouin réduite (en pointillés).

La zone de Brillouin initiale est un dodécaèdre, et la zone de Brillouin réduite un cube d'arête p :

Finalement, pour p , nous pourrions prendre l'une des trois représentations équivalentes :

$$\mathbf{p} = (p, 0, 0) \text{ ou } (0, p, 0) \text{ ou } (0, 0, p).$$

Revenons alors au cas général et cherchons à interpréter cette scission de la zone de Brillouin initiale. Soit un vecteur $\mathbf{k}$ appartenant à la demi-zone réduite (DZ_1). A ce vecteur correspond une fonction de Bloch $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que nous pouvons développer suivant les fonctions de Wannier $\psi_{\mathbf{M}}(\mathbf{r})$ localisées sur les ions M du cristal :

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{M}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{M}}} \psi_{\mathbf{M}} \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{A}}} \psi_{\mathbf{A}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{B}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{B}}} \psi_{\mathbf{B}}. \quad (5)$$

Supposons maintenant que l'origine des coordonnées coïncide avec un ion de type A. Nous pourrions écrire :

$$\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{A}}} \psi_{\mathbf{A}} - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{B}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{B}}} \psi_{\mathbf{B}} \quad (6)$$

d'où nous tirons

$$\begin{cases} \psi_{\mathbf{k}} + \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}} = \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{A}}} \psi_{\mathbf{A}} \\ \psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}} = \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{B}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{B}}} \psi_{\mathbf{B}}. \end{cases} \quad (7)$$

Par conséquent, la fonction $\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\mathbf{k}} + \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}})$ est une onde de Bloch associée au sous-réseau A, et la fonction $\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{p}})$ une onde de Bloch associée au sous-réseau B.

En théorie sur la superquantification, la fonction d'onde globale du système est un opérateur qui s'exprime sous la forme :

$$\psi = \sum C_n \psi_n$$

où les ψ_n représentent des fonctions d'onde à un électron, C_n^+ et C_n les opérateurs de création et d'annihilation relatifs à ces états. A toute transformation linéaire orthogonale effectuée sur les ψ_n correspond une transformation conjuguée sur les C_n .

Par conséquent, les opérateurs de création et d'annihilation des ondes de Bloch du sous-réseau A sont

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [C_k^+ + C_{k+p}^+] \text{ et } \frac{1}{\sqrt{2}} [C_k + C_{k+p}]$$

et ceux du sous-réseau B sont

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [C_k^+ - C_{k+p}^+] \text{ et } \frac{1}{\sqrt{2}} [C_k - C_{k+p}].$$

Ainsi se trouve précisée la relation de correspondance entre deux points de l'espace réciproque qui se déduisent l'un de l'autre par la translation $\mathbf{p}$.

3. Transformation antiferromagnétique partielle. — Introduisons alors une transformation qui fera passer de façon continue des ondes de Bloch initiales aux ondes de Bloch associées aux deux sous-réseaux A et B.

Soit $\mathbf{k}$ un vecteur de la zone de Brillouin réduite (DZ_1). Nous définirons de nouveaux opérateurs de création et d'annihilation $A_k^{+\varepsilon}$, A_k^{ε} , $B_k^{+\varepsilon}$ et B_k^{ε} (ε représente l'état de spin) de la manière suivante :

$$A_k^{+\varepsilon} = (\cos \varphi_k^{\varepsilon} C_k^{+\varepsilon} + \sin \varphi_k^{\varepsilon} C_{k+p}^{+\varepsilon}) \\ B_k^{+\varepsilon} = (-\sin \varphi_k^{\varepsilon} C_k^{+\varepsilon} + \cos \varphi_k^{\varepsilon} C_{k+p}^{+\varepsilon}). \quad (8)$$

Les quantités conjuguées s'en déduisent immédiatement (φ_k^{ε} est réel). Les fonctions φ_k^{ε} sont des paramètres qui définissent le degré de ségrégation des électrons et qui seront déterminés ultérieurement par un calcul de variation.

Inversement, nous aurons :

$$C_k^{+\varepsilon} = (\cos \varphi_k^{\varepsilon} A_k^{+\varepsilon} - \sin \varphi_k^{\varepsilon} B_k^{+\varepsilon}) \\ C_{k+p}^{+\varepsilon} = (\sin \varphi_k^{\varepsilon} A_k^{+\varepsilon} + \cos \varphi_k^{\varepsilon} B_k^{+\varepsilon}). \quad (9)$$

Nous supposons de plus que $\varphi_k^{\alpha} = \varphi_k$ et $\varphi_k^{\beta} = \pi/2 - \varphi_k$ avec la condition $0 < \varphi_k < \pi/4$.

L'hamiltonien étant exprimé en fonction des nouveaux opérateurs, nous pourrions choisir comme état de base

$$F_0 = \Pi A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} F_0 \text{ avec } k \in (DZ_1) \quad (10)$$

F_0 représente la fonction d'onde du vide.

Il est facile de voir que, pour $\varphi_k = 0$, on retombe sur un état de base du type de Bloch, soit :

$$F_1 = \Pi C_k^{+\alpha} C_k^{\beta} F_0 \text{ avec } k \in (DZ_1)$$

(c'est l'état fondamental en théorie de Bloch, si sur la surface de la zone réduite, l'énergie E_k est constante).

Par contre, si $\varphi_k = \pi/4$, la fonction d'onde représente un état complètement antiferromagnétique :

$$F_1 = \Pi [(C_k^{+\alpha} + C_{k+p}^{+\alpha}) (-C_k^{+\beta} + C_{k+p}^{+\beta}) / 2] F_0 \\ \text{avec } k \in (DZ_1).$$

Pour des valeurs de φ_k intermédiaires, la fonction correspond à une ségrégation partielle des électrons de spin α sur les ions A et des électrons de spin β sur les ions B.

En fait, il est assez difficile d'exprimer l'hamiltonien en fonction des nouveaux opérateurs, à partir des formules (9) ; car, pour les utiliser, il faut toujours savoir si un vecteur $\mathbf{k}$ appartient à (DZ_1) ou à (DZ_2). Toutefois, la difficulté peut être tournée.

Soit Φ_k une fonction définie dans toute la zone de Brillouin par les égalités suivantes :

$$\begin{cases} \Phi_k = \varphi_k & k \in (DZ_1) \\ \Phi_k = \frac{\pi}{2} - \varphi_{k+p} & k \in (DZ_2). \end{cases} \quad (11)$$

(Rappelons que φ_k n'est défini que pour $k \in (DZ_1)$).

Par ailleurs, introduisons les opérateurs $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$ et $\tilde{B}_k^\varepsilon$:

$$\tilde{B}_k^{+\varepsilon} = e^{i\lambda k} B_k^{+\varepsilon} \text{ pour tout vecteur } k \in (DZ_1) \quad (12)$$

λ est choisi de telle façon que $\lambda p = \pi$, et nous aurons donc $\lambda = r_3$.

De plus, nous poserons par convention :

$$\tilde{B}_{k+p}^{+\varepsilon} = \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \text{ et, de même } A_{k+p}^{+\varepsilon} = A_k^{+\varepsilon} \quad (13)$$

pour tout vecteur k , ainsi que les relations conjuguées.

Les définitions précédentes nous permettent alors d'écrire pour tout vecteur k appartenant à la zone de Brillouin initiale :

$$\begin{cases} C_k^{+\varepsilon} = \cos \varphi_k^\varepsilon A_k^{+\varepsilon} - \sin \varphi_k^\varepsilon e^{-i\lambda k} \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \\ C_k^\varepsilon = \cos \varphi_k^\varepsilon A_k^\varepsilon - \sin \varphi_k^\varepsilon e^{i\lambda k} \tilde{B}_k^\varepsilon. \end{cases} \quad (14)$$

Ces formules plus compactes et plus maniables sont équivalentes aux formules (9).

La fonction d'onde de l'état de base sera légèrement modifiée, et nous prendrons dans la suite :

$$F_1 = \Pi' A_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{+\beta} F_0. \quad (15)$$

L'indice prime indique toujours que l'on opère sur les vecteurs d'onde de zone réduite. Par ailleurs, pour simplifier les notations si k appartient à la zone de Brillouin réduite (DZ_1), nous représenterons par k' le vecteur $k + p$.

4. Forme nouvelle de l'hamiltonien. — L'hamiltonien s'exprime maintenant facilement en fonction des nouveaux opérateurs :

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum E_k C_k^{+\varepsilon} C_k^\varepsilon \\ &= \sum_k E_k [\cos^2 \varphi_k^\varepsilon A_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon + \sin^2 \varphi_k^\varepsilon \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon \\ &\quad - \sin \varphi_k^\varepsilon \cos \varphi_k^\varepsilon (e^{-i\lambda k} \tilde{B}_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon + e^{i\lambda k} A_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon)] \\ &\text{ou encore} \\ H_0 &= \sum [(E_k \cos^2 \varphi_k^\varepsilon + E_{k'} \sin^2 \varphi_k^\varepsilon) A_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon \\ &\quad + (E_k \sin^2 \varphi_k^\varepsilon + E_{k'} \cos^2 \varphi_k^\varepsilon) \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon \\ &\quad + (E_{k'} - E_k) \sin \varphi_k \cos \varphi_k (e^{i\lambda k} A_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^\varepsilon + e^{-i\lambda k} \tilde{B}_k^{+\varepsilon} A_k^\varepsilon)] \end{aligned} \quad (16)$$

et nous aurons par ailleurs :

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1}{2N} \sum g(q, k, u) \\ &[\cos \varphi_{k+q}^\varepsilon A_{k+q}^{+\varepsilon} - \sin \varphi_{k+q}^\varepsilon e^{-i\lambda(k+q)} \tilde{B}_{k+q}^{+\varepsilon}] \\ &[\cos \varphi_{u-q}^\eta A_{u-q}^{+\eta} - \sin \varphi_{u-q}^\eta e^{-i\lambda(u-q)} \tilde{B}_{u-q}^{+\eta}] \\ &[\cos \varphi_u^\eta A_u^\eta - \sin \varphi_u^\eta e^{i\lambda u} \tilde{B}_u^\eta] \\ &[\cos \varphi_k^\varepsilon A_k^\varepsilon - \sin \varphi_k^\varepsilon e^{i\lambda k} \tilde{B}_k^\varepsilon]. \end{aligned} \quad (17)$$

5. Approximations et remarques sur la forme du coefficient $g(q, k, u)$ d'interaction. — Jusqu'ici nous avons considéré que $g(q, k, u)$ est une fonction quelconque compatible avec les symétries du

cristal. Pour raison de simplicité, nous supposons maintenant qu'en fait $g(q, k, u) = g(q)$.

Cette hypothèse est valable pour les électrons libres pour lesquels $g(q) = \frac{4\pi}{q^2} e^2 n$, elle est encore valable dans les cristaux pour de petites valeurs de q pour lesquelles $g(q) \simeq \frac{4\pi}{q^2} e^2 n$.

Dans le calcul de l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres aux fortes densités, on tient particulièrement compte de l'interaction à longue distance, le reste de l'interaction pouvant être calculé par une méthode de perturbation. Au contraire, la ségrégation partielle des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux fait appel principalement à l'interaction à courte distance. Il est donc aussi important de préciser la forme de $g(q, k, u)$ pour de grandes valeurs de q .

En fait, et par raison de simplicité, nous poserons encore, dans ce cas.

$$g(q, k, u) = g(q) \# g$$

où g est une valeur moyenne.

Cette simplification se justifie sur le plan théorique. En effet, comme nous l'avons montré, aux faibles densités, deux électrons peuvent difficilement se rencontrer sur le même ion, l'interaction correspondante constituant un facteur important. Soit alors h_I ce terme et I l'énergie qui correspond à la répulsion de deux électrons situés sur le même ion. Par ailleurs, soit $C_M^{+\varepsilon}$ et C_M^ε les opérateurs de création et d'annihilation associées aux fonctions de Wannier portées par les ions M du cristal.

$$\begin{aligned} h_I &= I \sum_M C_M^{+\alpha} C_M^\alpha C_M^{+\beta} C_M^\beta \\ &\quad - \frac{I}{2} \sum_M C_M^{+\varepsilon} C_M^{+\eta} C_M^\eta C_M^\varepsilon. \end{aligned}$$

Revenons maintenant aux fonctions de Bloch :

$$C_M^{+\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_M} C_k^{+\varepsilon} \text{ et } C_M^\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_M} C_k^\varepsilon.$$

Par conséquent, h_I prend la forme suivante :

$$h_I = \frac{I}{2N} \sum C_{k+q}^{+\varepsilon} C_{u-q}^{+\eta} C_u^\eta C_k^\varepsilon. \quad (18)$$

Cette remarque justifie notre approximation et permet d'interpréter le coefficient g , puisque nous pourrions poser $g = I$.

Remarquons toutefois que, si l'on suppose g constant pour de grandes valeurs de q , on néglige délibérément l'énergie de couplage antiferromagnétique classique. En effet, soit h_J ce terme :

$$\begin{aligned} h_J &= \frac{1}{4} \sum_{M \neq M'} J_{MM'} [2 C_M^{+\alpha} C_M^\beta C_{M'}^{+\beta} C_{M'}^\alpha + 2 C_M^{+\beta} C_M^\alpha C_{M'}^{+\alpha} C_{M'}^\beta \\ &\quad + (C_M^{+\alpha} C_M^\alpha - C_M^\beta C_M^\beta) (C_{M'}^{+\alpha} C_{M'}^\beta - C_{M'}^\beta C_{M'}^\alpha)]. \end{aligned}$$

Il est alors facile de voir que ce terme conduit à des valeurs de $g(q, k, u)$ qui sont nulles en valeur moyenne.

6. Hamiltonien diagonal et énergie de l'état de base. Détermination des paramètres Φ_k . — Étudions d'abord la partie diagonale de l'hamiltonien que nous exprimerons simplement en fonction des opérateurs $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$ et $\tilde{B}_k^{\varepsilon}$ d'une part et $A_k^{+\varepsilon}$ et A_k^{ε} d'autre part.

Avec ces notations, nous aurons :

$$H_{0D} = \sum' (E_k \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon}) A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + (E_k \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon}) \tilde{B}_k^{+\varepsilon} \tilde{B}_k^{\varepsilon}. \quad (19)$$

L'énergie diagonale d'interaction comprend deux termes : H_{ICD} (énergie coulombienne diagonale) et H_{IED} (énergie d'échange diagonale).

L'hamiltonien H_{ICD} correspond à $\mathbf{q} = \mathbf{p}$ (formule (17))

$$H_{ICD} = \frac{g(p)}{2N} \sum \sin \varphi_k^{\varepsilon} \cos \varphi_k^{\varepsilon} (A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon}) \sin \varphi_k^{\eta} \cos \varphi_k^{\eta} (A_k^{+\eta} A_k^{\eta} - \tilde{L}_k^{+\eta} \tilde{L}_k^{\eta}).$$

L'hamiltonien H_{IED} correspond

$$\text{à } \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{u} \quad (H_{IED'})$$

$$\text{ou } \mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{u} + \mathbf{p} \quad (H_{IED''})$$

$$H_{IED'} = -\frac{1}{2N} \sum g(u - k)$$

$$[\cos^2 \varphi_k^{\varepsilon} A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon} \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon}]$$

$$[\cos^2 \varphi_u^{\varepsilon} A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} + \sin^2 \varphi_u^{\varepsilon} \tilde{L}_u^{+\varepsilon} \tilde{L}_u^{\varepsilon}]$$

$$H_{IED''} = -\frac{1}{2N} \sum g(u - k + p)$$

$$\sin \varphi_k^{\varepsilon} \cos \varphi_k^{\varepsilon} (A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon})$$

$$\sin \varphi_u^{\varepsilon} \cos \varphi_u^{\varepsilon} (A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} - \tilde{L}_u^{+\varepsilon} \tilde{L}_u^{\varepsilon}). \quad (20)$$

Nous pouvons grouper les résultats ⁽⁴⁾ et simplifier en remplaçant $g(u - k)$ et $g(u - k + p)$ par g :

$$\begin{aligned} H_D = & \sum_k' (E_k \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon}) A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} \\ & + (E_k \sin^2 \varphi_k^{\varepsilon} + E_{k'} \cos^2 \varphi_k^{\varepsilon}) \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon} \\ & + \frac{g(p)}{2N} \sum' \sin 2\varphi_k [\tilde{L}_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon}] \\ & \sin 2\varphi_u (A_u^{+\eta} A_u^{\eta} - \tilde{L}_u^{+\eta} \tilde{L}_u^{\eta}) \\ & - \frac{g}{2N} \sum' [A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} + \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon}] [A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} + \tilde{L}_u^{+\varepsilon} \tilde{L}_u^{\varepsilon}] \\ & - \frac{g}{2N} \sum' \sin 2\varphi_k [A_k^{+\varepsilon} A_k^{\varepsilon} - \tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon}] \\ & \sin 2\varphi_u [A_u^{+\varepsilon} A_u^{\varepsilon} - \tilde{L}_u^{+\varepsilon} \tilde{L}_u^{\varepsilon}]. \quad (21) \end{aligned}$$

Calculons alors l'énergie W_0 de l'état de base :

$$F_1 = \Pi' A_k^{+\alpha} \tilde{L}_k^{+\beta} F_0$$

soit :

$$W_0 = 2 \sum' [E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k] - \frac{g}{4} - \frac{g}{N} \sum' \sin 2\varphi_k \sin 2\varphi_u.$$

⁽⁴⁾ Remarquons que, dans la formule suivante, on peut remplacer $\tilde{L}_k^{+\varepsilon} \tilde{L}_k^{\varepsilon}$ par $B_k^{+\varepsilon} B_k^{\varepsilon}$; l'introduction des opérateurs $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$ et $\tilde{B}_k^{\varepsilon}$ n'est vraiment utile que dans la suite des calculs.

Si l'on néglige l'hamiltonien non diagonal, les fonctions φ_k doivent être choisies de façon à minimiser l'énergie de base :

$$\frac{\partial W_0}{\partial \varphi_k} = 0$$

$$(E_{k'} - E_k) \sin 2\varphi_k - \frac{2g}{N} \cos 2\varphi_k \sum' \sin 2\varphi_u = 0.$$

Nous introduisons alors les notations suivantes :

$$e_k = E_{k'} - E_k \quad U_k = \frac{E_{k'} + E_k}{2} \quad e_0 = \frac{2g}{N} \sum' \sin 2\varphi_k \quad (22)$$

d'où l'on tire immédiatement :

$$\tan 2\varphi_k = e_0 / e_k \quad \sin 2\varphi_k = e_0 / \sqrt{e_0^2 + e_k^2}. \quad (23)$$

Par ailleurs, l'énergie e_0 est solution de l'équation

$$\frac{2g}{N} \sum' \frac{1}{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}} = 1. \quad (24)$$

Cette équation admet toujours une racine en e_0 quel que soit g , car le premier membre est une fonction décroissante de e_0 et tend vers l'infini de façon logarithmique si e_0 tend vers zéro. En effet, les points de la surface de la demi-zone de Brillouin se correspondent deux à deux par la translation $\mathbf{p}$; si donc l'extrémité du vecteur $\mathbf{k}$ tend vers la surface de la zone de Brillouin, e_k tend vers zéro.

Cette remarque n'implique pourtant pas que l'état que l'on détermine ainsi, représente le véritable état de base du système (ce qui serait absurde dans le cas des métaux). Ceci provient en particulier du fait que nous avons négligé l'énergie de corrélation. Nous supposons toutefois que dans certaines conditions que nous précisons plus loin (valeurs importantes de e_0), l'énergie de corrélation est faible, et que notre résultat est valable en première approximation. Si donc un état antiferromagnétique possède l'énergie minimum, il doit être voisin de celui que nous calculons.

Par ailleurs, la fonction Φ_k aura l'allure représentée sur la figure 7.

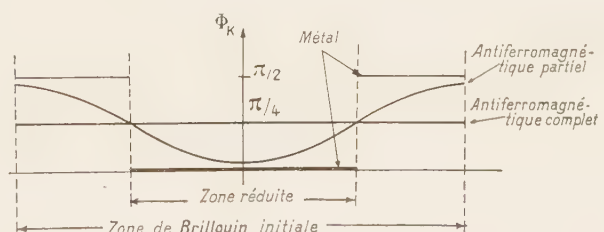


FIG. 7. — Variation de Φ_k : Modèle à une dimension.

Le calcul exact de e_0 est en général difficile, mais nous pouvons l'évaluer approximativement de façon simple. Soit $N(e)$ le nombre de niveaux de la zone réduite, tels que $e_k < e$. Remplaçons la somme par une intégrale dans l'équation (25)

L'énergie de coupure e_c peut être estimée par la condition $N'(0) e_c = N/2$ ce qui donne :

$$\frac{2g}{N} N'(0) \int_0^{e_c} \frac{de}{\sqrt{e_0^2 + e^2}} = 1$$

ou encore

$$e_0 = e_c / \text{sh} \left(\frac{e_c}{g} \right) \quad \text{avec} \quad e_c = \frac{N}{2N'(0)}. \quad (25)$$

7. Hamiltonien diagonal. Excitations. — L'hamiltonien étant supposé diagonal et la fonction de base s'écrivant $F_1 = \prod_k A_k^{+\alpha} \tilde{B}_k^{+\beta} F_0$, les excitations possibles auront la forme suivante :

$$\begin{array}{c} \text{création} \end{array} \left[\begin{array}{cc} \tilde{B}_k^{+\alpha} A_u^\alpha & A_u^{+\alpha} \tilde{B}_k^\alpha \\ A_k^{+\beta} B_u^\beta & \tilde{B}_u^{+\beta} A_k^\beta \\ \tilde{B}_k^{+\alpha} \tilde{B}_u^\beta & \tilde{B}_u^{+\beta} \tilde{B}_k^\alpha \\ A_k^{+\beta} A_u^\alpha & A_u^{+\alpha} A_k^\beta \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{Annihilation} \\ (\text{opérateurs conjugués}). \end{array} \quad (26)$$

Les autres types d'excitations sont négligés et ne prennent de sens que si l'on étudie des états déjà excités.

Soit alors un état excité :

$$\Phi_e = S_{uk}^+ \Phi$$

où l'opérateur S_{uk}^+ représente l'un des opérateurs de création énumérés ci-dessus, et soit

$$W_e - W_0 = \Delta W :$$

$$\begin{aligned} \Delta W &= (E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k) \\ &\quad - (E_u \cos^2 \varphi_u + E_{u'} \sin^2 \varphi_u) \\ &\quad + \frac{g}{N} (\sin 2\varphi_k + \sin 2\varphi_u) \sum' \sin 2\varphi_l. \end{aligned}$$

Remarquons que seules l'énergie de Bloch et l'énergie d'échange apportent une contribution à ΔW .

Posons alors :

$$\begin{cases} \epsilon_k = [E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k] - \frac{e_0}{2} \sin 2\varphi_k \\ \epsilon'_k = [E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k] + \frac{e_0}{2} \sin 2\varphi_k \end{cases} \quad (27)$$

$$\Delta W = \epsilon'_k - \epsilon_u.$$

Tout se passe donc comme si, par suite de l'interaction coulombienne, les énergies de Bloch E_k et $E_{k'}$ étaient remplacées par ϵ_k et $\epsilon_{k'}$.

Au voisinage de la surface de la demi-zone réduite, $\varphi_k = \pi/4$ et, par conséquent,

$$\begin{cases} E_k = E_{k'} = E_{Bk} \\ \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{Bk} = E_{Bk} - \frac{e_0}{2} \\ \epsilon'_{Bk} = E_{Bk} + \frac{e_0}{2} \end{array} \right. \end{cases}$$

Soit alors une excitation S_{uk}^+ telle que les extrémités de u et de k appartiennent à la surface de la zone de Brillouin réduite :

$$\Delta W = \epsilon'_{Bk} - \epsilon_{Bu} = E_{Bk} - E_{Bu} + e_0.$$

Notre modèle ne peut, de toutes façons, repré-

senter un isolant que si F_1 représente vraiment l'état de base. Il faut donc que, pour toutes les valeurs de u et de k , $E_{Bk} - E_{Bu} + e_0 > 0$.

Cette condition implique que e_0 ne soit pas trop petit devant l'énergie de Bloch ; elle est schématisée sur la figure 8.

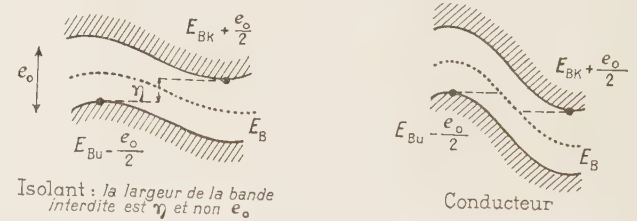


FIG. 8.

Remarquons par ailleurs que, si φ_k obéit aux conditions (23), on peut mettre ϵ_k et $\epsilon_{k'}$, sous une forme simple :

$$\begin{cases} \epsilon_k = U_k - \frac{e_0}{2 \sin 2\varphi_k} = U_k - \frac{1}{2} \sqrt{e_0^2 + e_k^2} \\ \epsilon'_k = U_k + \frac{e_0}{2 \sin 2\varphi_k} = U_k + \frac{1}{2} \sqrt{e_0^2 + e_k^2} \end{cases} \quad (28)$$

IV. VARIATION DE LA BANDE INTERDITE AVEC LA TEMPÉRATURE.

1. Statistique et calcul des paramètres $\varphi_k(T)$. — La partie diagonale de l'hamiltonien, donnée par l'équation (21) est seule considérée.

Si la température croît, la séparation des électrons sur deux sous-réseaux va aussi varier, et par conséquent, les fonctions φ_k dépendent de la température.

L'état d'équilibre à une température donnée sera obtenu en minimisant l'énergie libre :

$$F = W - TS.$$

Soit alors f_k la probabilité pour que les états A_k^α et $\tilde{B}_k^\beta$ soient occupés et g_k la probabilité pour que A_k^β et $\tilde{B}_k^\alpha$ soient occupés. Ces fonctions satisfont à la condition :

$$2 \sum' (f_k + g_k) = N. \quad (29)$$

Par ailleurs, l'entropie du système s'exprime facilement en fonction de ces coefficients :

$$S = -2K \sum' [f_k \text{Log } f_k + (1 - f_k) \text{Log } (1 - f_k) + g_k \text{Log } g_k + (1 - g_k) \text{Log } (1 - g_k)]. \quad (30)$$

D'autre part, l'énergie du système s'écrit :

$$\begin{aligned} W &= 2 \sum_k' [f_k (E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k) \\ &\quad + g_k (E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k)] - 2g \\ &\quad + \frac{g}{N} \sum' \sin 2\varphi_k [f_k - g_k] \sin 2\varphi_u [f_u - g_u]. \end{aligned} \quad (31)$$

Posons maintenant

$$e_0 = \frac{2g}{N} \sum' \sin 2\varphi_k (f_k - g_k) \quad (32)$$

La minimisation de l'énergie libre donne alors toujours la condition :

$$\operatorname{tg} 2 \varphi_k = e_0 / e_k. \quad (33)$$

L'énergie e_0 représente encore approximativement la largeur de la bande interdite, et nous poserons, comme précédemment :

$$\left\{ \begin{aligned} \varepsilon'_k &= (E_k \sin^2 \varphi_k + E_{k'} \cos^2 \varphi_k) + \frac{e_0}{2} \sin 2 \varphi_k \\ &= U_k + \frac{e_0}{2 \sin 2 \varphi_k} = U_k + \frac{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}}{2} \\ \varepsilon_k &= (E_k \cos^2 \varphi_k + E_{k'} \sin^2 \varphi_k) - \frac{e_0}{2} \sin 2 \varphi_k \\ &= U_k - \frac{e_0}{2 \sin 2 \varphi_k} = U_k - \frac{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}}{2}. \end{aligned} \right. \quad (34)$$

Les probabilités f_k et g_k sont déterminées par les égalités :

$$f_k = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon_k - \lambda)/KT}} \quad g_k = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon'_k - \lambda)/KT}}. \quad (35)$$

Le niveau de Fermi λ et l'énergie d'activation e_0 sont solutions des équations couplées :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{2}{N} \sum' (f_k + g_k) &= 1 \\ \frac{2g}{N} \sum' \frac{1}{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}} (f_k - g_k) &= 1. \end{aligned} \right. \quad (36)$$

Du point de vue statistique, tout se passe comme si les énergies des anciens états remplacées par $\varepsilon_{k'}$ et ε_k . Mais ces niveaux d'énergie sont maintenant fonctions de la température, de même que l'énergie d'activation e_0 . La fonction $e_0(T)$ ne varie d'ailleurs de façon importante que si la température est suffisante pour permettre à un nombre notable d'électrons d'être excités à travers la bande interdite.

2. Étude approximative des variations de l'énergie d'excitation $e_0(T)$. — Supposons maintenant pour simplifier que

$$\frac{E_k + E_{k'}}{2} = U_k = U$$

U étant une constante.

Cette hypothèse traduit la symétrie de la bande du côté des hautes et des basses énergies : elle est à peu près réalisée dans le cas des bandes étroites.

Dans ce cas, on voit immédiatement que la première équation (36) donne comme niveau de Fermi $\lambda = U$; de la deuxième équation, on tire alors : ($\beta = 1/KT$)

$$\frac{2g}{N} \sum' \frac{\operatorname{th} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{e_0^2 + e_k^2} \right)}{\sqrt{e_0^2 + e_k^2}} = 1. \quad (37)$$

Cette équation donne implicitement les variations de $e_0(T)$.

Comme au paragraphe III 6, nous pourrions définir une énergie de coupure e_c qui représente approximativement la largeur de la bande de Bloch initiale et remplacer la somme par une intégrale :

$$\int e_c \frac{\operatorname{th} \left(\frac{\beta}{2} \sqrt{e^2 + e_0^2} \right)}{\sqrt{e^2 + e_0^2}} = \frac{e_c}{g}. \quad (38)$$

Cette équation est de la forme

$$L \left(\beta e_0, \frac{e_c}{e_0} \right) = \frac{e_c}{g}$$

où $L(x, y)$ est une fonction universelle déjà rencontrée par Bardeen, Cooper et Schrieffer dans leur théorie de la superconductivité (25).

Au-dessus de la température critique $e_0(T) = 0$, on retombe sur l'état métallique.

V. AUTRE FORMULATION DE LA THÉORIE PAIRES ÉLECTRON-TROU.

Les calculs précédents présentent une analogie formelle avec les théories de la superconductivité développées par Bardeen, Cooper et Schrieffer [25] et Bogolioubov [26] (ainsi, $\cos \varphi_k$ et $\sin \varphi_k$ dans notre théorie correspondent aux symboles $h_k^{1/2}$ et $(1 - h_k)^{1/2}$ de la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer et aux symboles u_k et v_k de la théorie de Bogolioubov).

Or, d'après ces théories de la superconductivité, l'état fondamental superconducteur peut être construit à partir de l'état de Bloch

$$F_B = \prod_k C_k^{+\beta} C_k^{+\alpha} F_0$$

en excitant et en absorbant un certain nombre de paires d'électrons de spins antiparallèles et de vecteurs d'onde opposés. L'énergie d'excitation provient du couplage entre ces paires.

Nous allons préciser l'analogie en montrant que notre théorie peut aussi être formulée à partir du concept de paires. En effet, soit $k \in (DZ_1)$

$$A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} = [\cos \varphi_k C_k^{+\alpha} + \sin \varphi_k C_k^{+\alpha}] \\ [-\cos \varphi_k C_k^{+\beta} + \sin \varphi_k C_k^{+\beta}].$$

Appliquons cet opérateur à la fonction d'onde du vide :

$$A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} F_0 \\ = [\cos^2 \varphi_k + \sin \varphi_k \cos \varphi_k (C_k^{+\alpha} C_k^\alpha - C_k^{+\beta} C_k^\beta)] \\ - \sin^2 \varphi_k (C_k^{+\alpha} C_k^\alpha C_k^{+\beta} C_k^\beta) \times C_k^{+\beta} C_k^{+\alpha} F_0.$$

Posons alors :

$$\left\{ \begin{aligned} b_k^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_k^{+\alpha} C_k^\alpha - C_k^{+\beta} C_k^\beta) \\ b_k &= \frac{1}{\sqrt{2}} (C_k^{+\alpha} C_k^\alpha - C_k^{+\beta} C_k^\beta). \end{aligned} \right. \quad (39)$$

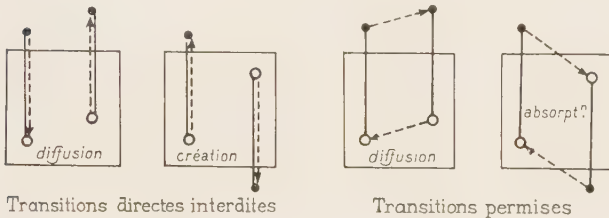
$$A_k^{+\alpha} B_k^{+\beta} F_0 \\ = [\cos^2 \varphi_k + \sqrt{2} \sin \varphi_k \cos \varphi_k b_k^+ + \sin^2 \varphi_k b_k^{+2}] \\ C_k^{+\beta} C_k^{+\alpha} F_0.$$

De façon plus générale, il est facile de voir que l'on peut écrire :

$$F = \Pi'_k [\cos^2 \varphi_k + \sqrt{2} \sin \varphi_k \cos \varphi_k b_k^+ + \sin^2 \varphi_k b_k^{+2}] F_B \quad (40)$$

Les opérateurs b_k^+ et b_k sont les opérateurs de création et d'annihilation de paires électron-trou, les spins de l'électron et du trou étant parallèles (seule la composante σ_z du spin est conservée). Cette propriété est immédiate si l'on observe que les opérateurs $C_k^{+\varepsilon}$ se transforment comme des spineurs et les opérateurs C_k^ε comme les spineurs conjugués pour toutes les rotations de l'espace des spins (voir, par exemple, Van der Waerden [27]).

Les termes d'interaction intéressants sont ceux qui correspondent à l'absorption ou à la création de deux paires ou encore à la diffusion d'une paire. Or il ne peut y avoir recombinaison directe puisque l'électron et le trou ont même spin, les seuls processus permis sont du type d'échange et sont attractifs (alors que les processus directs sont



Transitions directes interdites

Transitions permises

FIG. 9. — Création, absorption ou diffusion de paires.

répulsifs). L'apparition d'une énergie d'activation est donc liée au couplage des différentes paires, comme en théorie de la supraconductivité.

VI. ÉTAT ANTIFERROMAGNÉTIQUE. ÉTUDE DE LA CONDUCTIVITÉ.

1. Généralités. — Le parallèle que nous avons tracé dans les paragraphes précédents entre notre théorie et la théorie de la supraconductivité, peut faire naître la question suivante : pourquoi notre modèle doit-il être associé à un état isolant et non à un état supraconducteur ?

La raison est simple. Dans l'état supraconducteur, à chaque paire d'électrons sont associés deux points de la zone de Brillouin symétriques par rapport au point 0. Ce point 0 dans l'état de base est le centre de la zone de Brillouin.

Appliquons alors un opérateur T_q qui transforme tous les vecteurs d'onde k en vecteurs $k + q$. Tout se passe comme si le point 0 était déplacé du vecteur q et le couplage entre les paires ne varie pas, seule varie l'énergie de Bloch et cette énergie peut être fournie au supraconducteur par des champs extérieurs.

Au contraire, si nous appliquons le même opérateur T_q à l'état de base de notre modèle, nous

excitons un grand nombre d'électrons tous ceux dont les vecteurs d'onde ont leur extrémité au voisinage de la frontière de la zone de Brillouin réduite. Ceci implique une forte augmentation de l'énergie : l'état de base est donc isolant. Néanmoins, quelques électrons peuvent passer dans la demi-bande supérieure par effet Zener. C'est ce processus que nous allons étudier. Nous supposons l'échantillon en équilibre à la température T .

2. Hamiltonien du champ extérieur. — Bornons-nous alors à considérer le cas où l'échantillon est soumis à un champ uniforme h , et soit e la charge de l'électron.

Nous poserons :

$$V_e(r) = -e h r. \quad (41)$$

L'hamiltonien H_e prend alors la forme suivante :

$$H_e = -i \sum_{\varepsilon, k} \int d^3 q e h \nabla \delta(q) C_{k+q}^{+\varepsilon} C_k^\varepsilon \quad (42)$$

Il s'exprime facilement en fonction des nouveaux opérateurs $A_k^{+\varepsilon}$, A_k^ε et $\tilde{B}_k^{+\varepsilon}$, $\tilde{B}_k^\varepsilon$.

3. Mouvement d'un paquet d'onde. — Plaçons-nous en représentation d'Heisenberg et étudions les variations d'un opérateur $\omega(t)$ constant (en représentation de Schrödinger) et susceptible d'être développé sous la forme :

$$\omega^+(t) = \sum_u' [f(u, t) A_u^+ + g(u, t) \tilde{B}_u^\alpha]. \quad (43)$$

Naturellement le remplacement du spin α par le spin β conduirait à des résultats similaires.

L'opérateur $\omega(t)$ obéit à l'équation classique :

$$-i\hbar \frac{d\omega^+(t)}{dt} = [(H_D + H_e), \omega^+(t)]. \quad (44)$$

A l'instant initial, nous supposons le système en équilibre à la température T .

Les commutateurs sont alors faciles à calculer

$$[H_D, \omega^+(t)] \# \sum [\varepsilon_u f(u, t) A_u^{+\alpha} + \varepsilon_{u'} g(u, t) \tilde{B}_u^{+\alpha}].$$

ε_u et $\varepsilon_{u'}$ sont fonctions de la température, de même que les Φ_u

$$[H_e, \omega^+(t)] = -i \sum' \int d^3 q e h \nabla \delta(q)$$

$$\times \left\{ A_{u+q}^{+\alpha} [\cos(\Phi_{u+q} - \Phi_u) f(u, t) + e^{i\lambda u} \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) g(u, t)] + \tilde{B}_{u+q}^{+\alpha} [e^{-i\lambda(u+q)} \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) f(u, t) - e^{-i\lambda u} \cos(\Phi_{u+q} - \Phi_u) g(u, t)] \right\}.$$

Le report de ces commutateurs dans l'équation conduit aux équations couplées suivantes (on pose pour simplifier : $\rho = e h / \hbar$).

$$\begin{cases} \dot{f}(u, t) - \rho \nabla_u f(u, t) = i\hbar^{-1} \varepsilon_u f(u, t) - e^{i\lambda u} g(u, t) \rho \nabla_u \Phi_u \\ \dot{g}(u, t) - \rho \nabla_u g(u, t) = i[\hbar^{-1} \varepsilon_u' + \lambda \rho] g(u, t) + e^{-i\lambda u} f(u, t) \rho \nabla_u \Phi_u. \end{cases}$$

Posons alors $f(\mathbf{u}, t) = F(\mathbf{u} + \boldsymbol{\rho} t) = F(\mathbf{k}, t)$ avec $\mathbf{k} = \mathbf{u} - \boldsymbol{\rho} t$.

Nous sommes ramenés au système d'équations suivant :

$$\begin{aligned} \omega^+(t) &= \sum_k' [F(k, t) A_{k-\rho t}^{+\alpha} + G(k, t) \tilde{B}_{k-\rho t}^{+\alpha}] \\ \left\{ \begin{aligned} F_t'(k, t) &= i\hbar^{-1} \varepsilon_{k-\rho t} - e^{i\lambda(\mathbf{k}-\rho t)} G(k, t) \boldsymbol{\rho} \nabla_k \Phi_{k-\rho t} \\ G_t'(k, t) &= i[\hbar^{-1} \varepsilon_{k-\rho t} + \lambda \boldsymbol{\rho}] G(k, t) \\ &\quad + e^{-i\lambda(\mathbf{k}-\rho t)} F(k, t) \boldsymbol{\rho} \nabla_k \Phi_{k-\rho t}. \end{aligned} \right. \quad (45) \end{aligned}$$

Ces équations nous montrent bien que, si $\mathbf{k}$ est un vecteur attaché à un électron ($\mathbf{k}$ appartenant à la zone réduite), ses variations sont données par l'équation

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = \boldsymbol{\rho} = \frac{e\hbar}{h} \quad \text{avec} \quad \mathbf{k} + \boldsymbol{\rho} \simeq \mathbf{k}.$$

Désormais, nous pourrions nous intéresser aux ondes de vecteur $\mathbf{k}$ prises séparément, sans avoir à considérer tout un paquet d'ondes. Nous aurons :

$$\omega_k^+(t) = F(k, t) A_{k-\rho t}^{+\alpha} + G(k, t) \tilde{B}_{k-\rho t}^{+\alpha} \quad (46)$$

où $F(k, t)$ et $G(k, t)$ obéissent encore aux équations (45), mais dans ces fonctions $\mathbf{k}$ ne représente plus qu'un indice.

Soit maintenant $n_k(t)$ la fraction des électrons excités dans l'état $\tilde{B}_k^{\alpha}$ à l'instant t . $n_k(t)$ représente donc la valeur moyenne de l'opérateur $\tilde{B}_k^{+\alpha}(t) \tilde{B}_k^{\alpha}(t)$.

Soit alors $\omega^+(t) = \tilde{B}_k^{+\alpha}(t)$; nous aurons, dans ce cas, comme conditions initiales :

$$F(k, 0) = 0 \quad G(k, 0) = 1. \quad (47)$$

Supposons qu'à l'instant initial où nous appliquons le champ électrique, l'état A_k^{α} soit occupé et l'état B_k^{α} soit vide. Nous cherchons alors la probabilité de passage de l'électron dans l'état excité :

$$n_k(t) = F^+(k, t) F(k, t). \quad (48)$$

Si l'état du système est isolant, $n_k(t)$ doit être très petit pour $0 < t < \tau$, où τ est le temps de relaxation moyen des électrons.

Posons alors :

$$F(k, t) = C(k, t) \exp \left(i \int_0^t \hbar^{-1} \varepsilon_{k-\rho\theta} d\theta \right). \quad (49)$$

De la première équation (44), nous tirons :

$$\begin{aligned} C_t'(k, t) &= -e^{i\lambda(\mathbf{k}-\rho t)} G(k, t) \boldsymbol{\rho} \nabla_k \Phi_{k-\rho t} \\ &\quad \exp \left[-i \int_0^t \hbar^{-1} \varepsilon_{k-\rho\theta} d\theta \right]. \end{aligned}$$

Mais, par ailleurs, puisque l'on doit avoir $F(k, t) \ll G(k, t)$, ce que nous vérifierons *a posteriori*, nous pouvons résoudre approximativement la deuxième équation (44), en négligeant $F(k, t)$ devant $G(k, t)$:

$$G(k, t) \approx \exp \left[i \int_0^t [\hbar^{-1} \varepsilon_{k-\rho\theta} + \lambda \boldsymbol{\rho}] d\theta \right] \quad (50)$$

d'où finalement :

$$C_t'(k, t) = -e^{i\lambda \mathbf{k}} \frac{d}{dt} \Phi_{\mathbf{k}-\rho t} \exp \left[i \int_0^t \hbar^{-1} (\varepsilon_{k-\rho\theta}' - \varepsilon_{k-\rho\theta}) d\theta \right]. \quad (51)$$

Comme $\varepsilon_{\mathbf{k}}' - \varepsilon_{\mathbf{k}} > e_0$, la phase de l'exponentielle varie rapidement avec t , tandis que le coefficient ne varie que lentement.

La fraction d'électrons excités au bout du temps t

$$n_k(t) = C^+(k, t) C(k, t) \quad (52)$$

est donc une fonction très rapidement décroissante de l'énergie d'activation $e_0(T)$. Remarquons d'ailleurs qu'elle est rigoureusement nulle pour un état antiferromagnétique complet puisqu'alors $\Phi_{\mathbf{k}} = \pi/4$ quel que soit $\mathbf{k}$.

L'intégration de l'équation (60) est difficile et ne peut être résolue que dans des cas particuliers. Nous allons alors traiter le cas simple où la bande interdite est étroite ($e_0 \ll e_c$) et le temps de relaxation des électrons assez long ($e_0 \tau \gg \hbar$).

4. Calcul de la fraction $n_k(t)$ d'électrons excités quand la bande interdite est étroite. — Quand l'énergie d'activation est faible par rapport à la largeur de la bande de Bloch initiale, la fonction $\Phi_{\mathbf{k}}$ varie rapidement à la frontière de la zone de Brillouin. Nous supposons de plus que $(e|\hbar|\tau\hbar^{-1})$ qui représente la variation moyenne du vecteur d'onde $\mathbf{k}$ entre deux chocs, est grand par rapport à l'intervalle moyen de variation de la fonction $\Phi_{\mathbf{k}}$.

Soit alors $t_1, t_2, \dots, t_n$ les valeurs de t pour lesquelles les extrémités du vecteur $\mathbf{k} - \boldsymbol{\rho} t$ sont situés à la frontière de la zone réduite, les vecteurs d'onde correspondants étant $\mathbf{u}_n = \mathbf{k} - \boldsymbol{\rho} t_n$.

Nous pouvons alors écrire $C_t'(k, t)$ sous la forme approchée suivante :

$$C_t'(k, t) = -e^{-i\lambda \mathbf{k}} \sum_n e^{i\theta_n} l_n(t - t_n) \quad (53)$$

à condition de poser :

$$\theta_n = \int_0^{t_n} \hbar^{-1} [\varepsilon_{k-\rho\theta}' - \varepsilon_{k-\rho\theta}] d\theta$$

et de définir les fonctions $l_n(t - t_n)$ par les égalités suivantes :

$$\begin{aligned} l_n(t - t_n) &= \frac{d}{dt} \Phi_{\mathbf{u}_n - \boldsymbol{\rho}(t-t_n)} \exp \left[i \int_{t_n}^t \hbar^{-1} (\varepsilon_{k-\rho\theta}' - \varepsilon_{k-\rho\theta}) d\theta \right] \\ &\quad \text{pour } |t - t_n| < P/2\rho, \\ l_n(t - t_n) &= 0 \quad \text{pour } |t - t_n| > P/2\rho. \end{aligned} \quad (54)$$

Soit alors

$$L_n = \int_{-\infty}^{+\infty} l_n(t - t_n) dt.$$

Nous pouvons maintenant intégrer approximativement l'équation (52) :

$$C(k, t) = - e^{-i\lambda k} \sum_{l_n < t} e^{i\theta_n} L_n.$$

Or, $\theta \gg 1$, par conséquent, en valeur moyenne :

$$e^{i(\theta_n - \theta_{n'})} \simeq \delta_{nn'}$$

Finalement, on obtient ainsi une valeur approchée de $n_k(t)$, soit :

$$n_k(t) = \sum_{l_n < t} L_n^+ L_n.$$

Pour simplifier, nous pouvons nous borner à étudier le cas où le vecteur k est dirigé suivant l'une des directions du vecteur p ; alors, $u_n = u$ et $L_n = L$.

Si $v_k(t)$ est la valeur moyenne du nombre de frontières de la zone réduite traversées par le vecteur $k + p\theta$ quand θ varie de zéro à t , il s'ensuit que

$$n_k(t) = v_k(t) |L|^2. \quad (55)$$

Il est maintenant facile d'évaluer L .

Au voisinage de la frontière de la zone Brillouin réduite, nous pouvons développer la fonction e_k :

$$e_{k-p\theta} \simeq -\omega p t \quad (\omega = \text{constante})$$

Le calcul de L est immédiat.

$$L = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{2(1-x^2)} \exp \left\{ i \frac{\hbar^{-1} e_0^2}{\omega p} [x \sqrt{1+x^2} + \text{Arg sh } x] \right\}$$

le champ électrique appliqué à l'échantillon étant supposé faible

$$(\hbar^{-1} e_0^2 / \omega p) \ll 1,$$

Quand cette condition est réalisée, l'intégrale L peut être calculée approximativement on obtient :

$$L = \frac{\pi}{3} \exp [-\pi \hbar^{-1} e_0^2 / 2 \omega p]$$

Par conséquent, la probabilité pour qu'un électron occupant l'état A_k^z à l'instant initial soit posé dans l'état B_k^z au bout du temps t vaut :

$$n_k(t) = (\pi^2/9) v_k(t) \exp [\pi \hbar^{-1} e_0^2 / 2 \omega p]. \quad (56)$$

Cette quantité très petite et décroît très rapidement avec e_0 . Cette propriétés montre bien que le système est isolant.

Manuscrit reçu le 27 février 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WILSON (A. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **133**, 450.
- [2] GELL-MANN (M.) et BRUECKNER (K. A.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 364.
- [3] Voir en particulier : BOHM (D.) et PINES (D.), (III), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 609.
- [4] SAWADA (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 369. SAWADA (K.), BRUECKNER (K. A.), FUKUDA (N.) et BROUT (R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 507.
- [5] MOTT (N. F.), *Suppl. Nuovo Cimento*, 1957, **7**, 318.
- Les références des articles antérieurs de Mott se trouvent dans cette publication.
- [6] FRITZSCHE (H.) et LARK HOROWITZ (K.), *Physica*, 1954, **20**, 834. FRITZSCHE (H.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 406.
- [7] ROLLIN (B. V.) et PETFORD (A. D.), *J. Electronics*, 1955, **1**, 171.
- [8] ERGINSOY (C.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 394 et 1950, **80**, 1104.
- [9] BALTESPERGER (W.), *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 1355.
- [10] JAMES (H. M.) et GINZBARG (A. S.), *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 840. DYSON (F. J.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1331. DES CLOIZEAUX (J.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 130. LAX (M.) et PHILLIPS (J. C.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 41.
- [11] Voir AIGRAIN (P.), *Physica*, 1954, XX, 11, 978.
- [12] PARMENTER (R. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 587 et 1956, **104**, 22.
- [13] LAFORE (P.) et DE GENNES (P. G.), non publié.
- [14] ANDERSON (P. W.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 1492.
- [15] SLATER (J. C.), *Phys. Rev.*, 1936, **41**, 57.
- [16] DE BOER (J. H.) et VERWEY (E. J. W.), *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1937, **49**, 66.
- [17] MOTT (N. F.), *Proc. Phys. Soc. (London)*, 1949, 416.
- [18] MORIN (F. J.), *Bell Syst. Techn. J.*, 1958, **37**, 1047.
- [19] KOHN (W.), « Solid State Physics », V, p. 258, Academic Press, New York, 1957.
- [20] CONWELL (E. M.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 51.
- [21] NÉEL (L.), *Ann. Physique*, 1937, **8**, 237.
- [22] MATSUBARA (T.), Internat. Conf. on Theor. Phys., Kyoto, 1953.
- [23] LIDIARD (A. B.), *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **66**, 1188.
- [24] TREDGOLD (R. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 1018.
- [25] BARDEEN (J.), COOPER (L. N.) et SCHRIEFFER (J. R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 1175.
- [26] BOGOLIUBOV (N. N.), *J. Exptl Theoret. Phys.* (U. R. S. S.), 1958, **34**, 58 ; *Soviet Phys. JETP*, 1958, **7**, 41.
- [27] VANDER WAERDEN, Die Gruppen theoretische Methode in der Quantenmechanik. Étude sur le groupe des rotations, Berlin, Springer, 1932.

ÉTUDE DES TRANSITIONS ENTRE ÉTATS MÉTALLIQUES ET ISOLANTS. APPLICATION AUX BANDES D'IMPURETÉ ET AUX ANTIFERROMAGNÉTIQUES. II.

Par J. DES CLOIZEAUX,

École Normale Supérieure, Laboratoire de Physique.

Résumé. — Dans certaines conditions un gaz d'électrons en mouvement dans un solide peut présenter un caractère isolant en contradiction avec les prévisions de la théorie des bandes. Un modèle simple a été proposé précédemment. Une étude plus précise corrobore les résultats obtenus et montre qu'à côté des excitations individuelles, il existe deux types d'excitations collectives, les plasmons et les spinons. L'application du modèle aux systèmes désordonnés est particulièrement discutée.

Abstract. — Under definite assumptions, an electron gas in a solid may behave as an insulator, in contradiction to the predictions of band theory. A simple model has been proposed previously. A more careful study gives the same results but shows that besides individual excitations there are two kinds of collective excitations : plasmons and spinons. An application of the model to disordered systems is discussed.

VII

EXCITATIONS INDIVIDUELLES ET EXCITATIONS COLLECTIVES. THÉORIE PLUS COMPLÈTE.

1. Généralités. — Jusqu'ici [28] nous avons négligé délibérément dans l'hamiltonien H , tous les termes non diagonaux par rapport aux états A_k^z , B_k^z , A_k^0 et B_k^0 . Examinons maintenant les modifications qui sont introduites dans notre modèle, quand on veut tenir compte de ces termes. L'état de base alors n'est plus F_1 mais un état légèrement modifié F_2 .

Or, au paragraphe III-7, nous avons dressé la liste des opérateurs S_{uk}^+ et S_{uk} associés aux excitations possibles de l'état de base F_1 de l'hamiltonien diagonal. Il est alors facile de voir que, si l'on veut pousser l'approximation d'un cran plus loin, il faudra extraire de l'hamiltonien non diagonal H_{ND} les termes linéaires ou bilinéaires par rapport aux opérateurs S_{uk}^+ et S_{uk} ; soit H_{NDU} cette fraction utile de l'hamiltonien. Le problème consiste alors à calculer les énergies et les excitations d'un système dont l'hamiltonien est maintenant :

$$H_U = H_D + H_{NDU}.$$

Ce problème a été résolu par Sawada et Sawada, Brueckner, Fukuda et Brout [4] pour un gaz d'électrons libres au zéro absolu (en ne tenant compte que des excitations qui conservent le spin, et sont seules importantes aux fortes densités).

La méthode utilisée par ces auteurs permet à la fois d'évaluer l'énergie de corrélation de l'état de base et d'étudier la nature des excitations élémentaires du système.

En particulier, ce traitement rend compte de l'existence d'excitations de caractère collectif ou individuel, et permet de calculer les énergies d'excitation.

Notre problème peut être résolu de façon analogue, bien qu'il soit un peu plus général. En effet à côté des excitations qui conservent le spin et qui conduisent à des excitations collectives du type plasmon, nous introduisons des excitations qui renversent le spin et conduisent, comme nous le verrons, à des excitations collectives du type spinon. Par ailleurs, pour étudier les diverses excitations du système, nous nous placerons à la température T , cette hypothèse n'introduisant pas de difficultés supplémentaires et ne changeant rien au formalisme utilisé.

Le but de ce calcul n'est pas d'évaluer l'énergie de corrélation. En effet, dans notre modèle, il y a séparation plus ou moins effective des électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux ; l'énergie de corrélation a donc déjà été en grande partie absorbée dans les termes qui proviennent de l'hamiltonien diagonal. Comme nous le verrons, tout se passe comme si notre transformation antiferromagnétique avait écranté le potentiel répulsif entre électrons. Par ailleurs, l'énergie de corrélation peut être évaluée par un simple calcul de perturbation au deuxième ordre, l'existence d'une énergie d'activation e_0 assurant de toutes façons la convergence de ce calcul. Remarquons que, pour un gaz d'électrons libres, il n'en est pas de même, le calcul de perturbation du deuxième ordre diverge, et c'est justement cette divergence qui oblige à avoir recours à des procédés plus raffinés.

En ce qui concerne notre modèle, l'intérêt de la méthode réside plutôt dans l'étude des excitations. Il est, en effet, important de montrer que l'introduction

duction de termes non diagonaux dans notre hamiltonien, ne détruit pas le caractère isolant du système. Les conclusions de cette étude sont alors les suivantes :

a) Toutes les excitations correspondant au vecteur d'onde $\mathbf{q}$, sont divisées en deux groupes distincts, les excitations longitudinales qui conservent les spins et les excitations transversales qui les renversent.

b) Les excitations longitudinales associées au vecteur d'onde $\mathbf{q}$ comportent un grand nombre d'excitations individuelles $\left(\frac{N}{2} - 1\right)$ et une excitation collective ou plasmon. Les énergies associées aux excitations individuelles de l'hamiltonien non diagonal sont sensiblement les mêmes que les énergies d'excitation correspondantes de l'hamiltonien diagonal (le déplacement énergétique est de l'ordre $1/N$).

Le plasmon, quand il n'est pas absorbé dans le fond continu des excitations individuelles, possède une énergie nettement supérieure à celle de toutes les excitations individuelles.

c) Les excitations transversales de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ comportent de même un grand nombre d'excitations individuelles $\left(\frac{N}{2} - 1\right)$ et une excitation collective ou spinon. Les énergies associées aux excitations individuelles de l'hamiltonien non diagonal sont encore sensiblement les mêmes que les énergies d'excitation correspondantes de l'hamiltonien diagonal (le déplacement énergétique est de l'ordre $1/N$).

Le spinon, quand il existe, possède une énergie inférieure à celle de toutes les excitations individuelles. Si $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$, l'énergie du spinon tend vers zéro.

En résumé, pour toutes les excitations individuelles, il existe une énergie d'excitation ϵ_0 . Seules les excitations du type spinon sont associées à des énergies faibles. Toutefois, ces spinons ne semblent pas susceptibles de transporter du courant ; d'ailleurs, statistiquement, le nombre d'excitations du type spinon est infiniment petit par rapport aux autres types d'excitations. Notre système est donc isolant.

Ajoutons une dernière remarque au sujet des spinons ; comme nous l'avons vu, les termes d'interaction proprement magnétique entre les ions voisins ont été négligés. Dans un véritable antiferromagnétique au zéro absolu, l'énergie réelle des spinons serait donc assez différente de celle que nous calculerons dans la suite de notre exposé ; cependant la structure des excitations resterait de toute façon inchangée.

Notre but étant défini, les pages qui vont suivre, seront consacrées aux développements mathématiques qui justifient nos assertions.

2. Excitations longitudinales et transversales de l'hamiltonien diagonal. Relations de commutation.

— Tant que l'on ne tient compte que de la partie diagonale H_D de l'hamiltonien, les excitations élémentaires gardent une forme simple, et le tableau des opérateurs S_{uk}^+ et S_{uk} associés à la création ou à l'annihilation de ces excitations, a été dressé au paragraphe III-7.

La question se complique quand on étudie le système régi par l'hamiltonien $H = H_D + H_{NDU}$. En effet, l'opérateur H_{NDU} introduit des couplages entre les différents opérateurs S_{uk}^+ et S_{uk} . En première approximation, il est légitime de considérer les opérateurs de création et d'annihilation des excitations de l'hamiltonien H comme des combinaisons linéaires et homogènes des opérateurs S_{uk}^+ et S_{ku} .

Avant tout, nous devons un peu préciser les propriétés de ces opérateurs. Ils appartiennent à deux groupes :

a) OPÉRATEURS LONGITUDINAUX. — Ils sont de la forme $A_k^+ \epsilon B_k^\epsilon$ ou $\tilde{B}_k^+ \epsilon A_k^\epsilon$. Nous poserons :

$$l_{k,k+q}^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{-i\lambda(\mathbf{k}+\mathbf{q})} \tilde{B}_{k+q}^{+\alpha} A_k^\alpha + e^{i\lambda\mathbf{k}} A_{k+q}^{+\beta} \tilde{B}_k^\beta] \quad (57)$$

$$l_{k,k+q} = \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{i\lambda(\mathbf{k}+\mathbf{q})} A_k^{+\alpha} \tilde{B}_{k+q}^\alpha + e^{-i\lambda\mathbf{k}} \tilde{B}_k^{+\beta} A_{k+q}^\beta].$$

Ainsi peuvent être définis tous les opérateurs longitudinaux et de manière unique, à condition toutefois que $\mathbf{k}$ soit un vecteur de la zone réduite, tandis que le vecteur $\mathbf{q}$ peut varier dans toute l'étendue de la zone de Brillouin.

Les relations de commutation de ces opérateurs sont alors faciles à calculer, à condition de les évaluer en valeur moyenne pour un système à la température T .

Avec les conditions $\mathbf{k} \in (DZ_1)$ et $\mathbf{q} \in (ZB)$, nous obtiendrons les relations approchées :

$$\begin{aligned} [l_{k,k+q}^+, l_{u,u+s}^+] &= 0 & [l_{k,k+q}, l_{u,u+s}] &= 0 \\ [l_{k,k+s}, l_{u,u+s}^+] &= \delta_{ku} \delta_{qs} [f_k - g_{k+q}]. \end{aligned} \quad (58)$$

Les probabilités d'occupation des niveaux $f_K(T)$ et $g_K(T)$ ont été définies au chapitre IV-1.

b) OPÉRATEURS TRANSVERSAUX. — Ils sont de la forme $A_k^{+\epsilon'} A_k^\epsilon$ ou $\tilde{B}_k^{+\epsilon'} \tilde{B}_k^\epsilon$ (ϵ et ϵ' représentant des états de spins opposés).

Nous poserons :

$$\begin{cases} t_{k,k+q}^+ = A_{k+q}^{+\beta} A_k^\alpha & t_{k+q,k}^+ = e^{-i\lambda\mathbf{q}} \tilde{B}_{k+q}^{+\beta} \tilde{B}_k^\alpha \\ t_{k,k+q} = A_k^{+\alpha} A_{k+q}^\beta & t_{k+q,k} = e^{i\lambda\mathbf{q}} \tilde{B}_k^{+\alpha} \tilde{B}_{k+q}^\beta \end{cases} \quad (59)$$

Ces opérateurs sont définis de manière unique à condition que les vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{q}$ appartiennent à la zone de Brillouin réduite (DZ_1).

Les commutateurs de ces opérateurs sont très faciles à calculer et nous pourrions encore les exprimer en valeur moyenne à la température T .

Avec les conditions $k\epsilon(DZ_1)$ et $q\epsilon(DZ_1)$, nous obtiendrons les relations approchées :

$$\begin{aligned} [t_{k,k+q}^+, t_{u,u+s}^+] &= 0 & [t_{k,k+q}, t_{u,u+s}] &= 0 \\ [t_{k,k+q}, t_{u,u+s}^+] &= \delta_{ku} \delta_{qs} [f_k - g_{k+q}] \\ [t_{k,k+q}^+, t_{u,u+s}^+] &= 0 & [t_{k,k+q}^-, t_{u,u+s}^-] &= 0 \\ [t_{k,k+q}^-, t_{u,u+s}^-] &= \delta_{ku} \delta_{qs} [f_k - g_{k+q}]. \end{aligned} \quad (60)$$

Par ailleurs, considérons les trois groupes d'opérateurs t et t^+ , t' et t'^+ , l et l^+ . Tous les commutateurs formés à partir de deux opérateurs appartenant à deux groupes différents sont nuls en valeur moyenne.

Toutes ces relations nous servent dans la suite, et déjà nous remarquons que les relations de commutation n'introduisent pas de couplage entre opérateurs longitudinaux et transversaux. De même, nous verrons que dans l'hamiltonien, les termes longitudinaux et les termes transversaux peuvent, en un certain sens, être séparés. En conséquence, dans le système régi par l'hamiltonien

$$H = H_D + H_{NDU},$$

il existera encore des excitations longitudinales et transversales représentées respectivement par les symboles (L) et (T) .

L'opérateur L associé à une excitation longitudinale et fonction linéaire des opérateurs l^+ et l sera choisi de telle façon que :

$$[H, L] = E_L L. \quad (61)$$

De même, l'opérateur T associé à une excitation transversale et fonction linéaire des opérateurs t^+ et t' ou t'^+ et t sera choisi de telle façon que

$$[H, T] = E_T T. \quad (62)$$

Dans ces égalités, E_L et E_T représentent les énergies correspondant à la création ou à l'annihilation d'une excitation.

3. Calcul de l'hamiltonien non diagonal utile H_{NDU} .—Examinons maintenant la partie non diagonale de l'hamiltonien H et voyons quels termes nous devons retenir. Le critère est le suivant : un terme est utile si son commutateur avec l'un des opérateurs S_{uk}^+ ou S_{uk} redonne approximativement un terme analogue.

Il est facile de voir alors que, de l'hamiltonien de Bloch H_{BND} (voir formule (7)), on ne peut retenir aucun terme intéressant. Tous les termes utiles proviennent de l'hamiltonien d'interaction H_I qu'on peut exprimer sous la forme suivante (voir formule (17)) :

$$H_I = \frac{1}{2N} \sum g(q) \quad (63)$$

$$\begin{aligned} & [\cos \Phi_{k+q}^e A_{k,q}^{+\epsilon} - \sin \Phi_{k+q}^e e^{-i\lambda(k+q)} \tilde{B}_{k+q}^{+\epsilon}] \\ & [\cos \Phi_{u-q}^\eta A_{u,q}^{+\eta} - \sin \Phi_{u-q}^\eta e^{-i\lambda(u-q)} \tilde{B}_{u-q}^{+\eta}] \\ & [\cos \Phi_u^\eta A_u^\eta - \sin \Phi_u^\eta e^{i\lambda u} B_u^\eta] [\cos \Phi_k^e A_k^e - \sin \Phi_k^e e^{i\lambda k} B_k^e]. \end{aligned}$$

Vu la forme des excitations longitudinales et transversales, il est clair que nous pouvons extraire de H_I deux hamiltoniens H_{INDL} et H_{INDT} : H_{INDL} est bilinéaire par rapport aux excitations longitudinales et H_{INDT} bilinéaire par rapport aux excitations transversales.

Tous les termes de l'hamiltonien utile H_{NDU} appartiennent soit à l'hamiltonien H_{INDL} soit à l'hamiltonien H_{INDT} , mais certains termes de H_{NDU} figurent à la fois dans H_{INDL} et H_{INDT} , et par conséquent :

$$H_{NDU} \neq H_{INDL} + H_{INDT}.$$

Il n'y a pas de termes de couplage entre excitations longitudinales et excitations transversales ; par ailleurs, les opérateurs associés à ces excitations commutent. En conséquence, les excitations longitudinales et transversales seront tout à fait séparées, ce que l'on pouvait d'ailleurs prévoir *a priori*, puisque la composante σ_z du spin total commute avec l'hamiltonien transformé.

Si donc nous nous intéressons aux excitations longitudinales, nous pouvons toujours poser :

$$H \simeq H_D + H_{NDU} \simeq H_D + H_{INDL}. \quad (64)$$

Si, au contraire, nous nous intéressons aux excitations transversales, nous aurons :

$$H \simeq H_D + H_{NDU} \simeq H_D + H_{INDT}. \quad (65)$$

Nous allons maintenant préciser la forme de ces opérateurs.

La forme de l'hamiltonien transversal H_{INDT} est relativement simple et présente un caractère d'échange. Nous remplacerons donc partout $g(u - k)$ par sa valeur moyenne g , comme nous l'avons fait dans le calcul de l'hamiltonien diagonal. En changeant k en $k + p$, u en $u + p$ et q en $q + p$, nous pouvons réduire les termes semblables.

On en tire alors immédiatement :

$$\begin{aligned} H_{INDT} = & -\frac{g}{N} \sum' \sin (\Phi_{k+q} + \Phi_k) [t_{k,k+q}^+ + t_{k+q,k}^+] \\ & \sin (\Phi_{u+q} + \Phi_u) [t_{u,u+q}^+ + t_{u+q,u}^+] \\ & + \frac{g}{N} \sum' \cos (\Phi_{k+q} - \Phi_k) [t_{k,k+q}^+ - t_{k+q,k}^+] \\ & \cos (\Phi_{u+q} - \Phi_u) [t_{u,u+q}^+ - t_{u+q,u}^+] \end{aligned}$$

avec les conditions $k\epsilon(DZ_1)$, $u\epsilon(DZ_1)$ et $q\epsilon(DZ_1)$, les termes diagonaux étant exclus.

L'hamiltonien longitudinal H_{INDL} comprend deux termes, un terme coulombien H_{INDLC} et un terme d'échange H_{INDLE} (seul le terme coulombien est pris en considération par Gell-Mann et Brueckner dans leur théorie des électrons libres, parce qu'il est seul important pour de fortes densités).

Posons $q' = q + p$, et dans les hamiltoniens

H_{INDLC} et H_{INDLE} réduisons les termes semblables. Écrivons alors ces expressions sous une forme compacte, en étendant le domaine de variation du vecteur q à toute la zone de Brillouin (le symbole Σ'' sera utilisé pour dénoter ce type de sommation).

$$\begin{aligned} H_{INDLC} &= \frac{1}{N} \Sigma'' g(q) \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) [l_{k,k+q}^+ - l_{k+q,k}] \\ &\quad \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ - l_{u+q,u}^+] \\ H_{INDLE} &= -\frac{g}{2N} \Sigma'' \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) [l_{k,k+q}^+ - l_{k+q,k}] \\ &\quad \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ - l_{u+q,u}^+] \\ &\quad -\frac{g}{2N} \Sigma'' \cos(\Phi_{k+q} + \Phi_k) [l_{k,k+q}^+ + l_{k+q,k}] \\ &\quad \cos(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ + l_{u+q,u}^+] \quad (67) \end{aligned}$$

avec les conditions $k \in (DZ_1)$, $u \in (DZ_1)$ et $q \in (ZB)$, les termes diagonaux étant exclus.

Finalement on obtient :

$$H_{INDL} = H_{INDLC} + H_{INDLE} \quad (68)$$

4. Excitations transversales. Théorie plus complète. — Examinons maintenant la forme exacte des excitations transversales (avec renversement de spin). La composante σ_z du spin total étant une constante du système, il s'ensuit qu'il existe deux familles d'excitations transversales conjuguées l'une de l'autre et qui correspondent à $\Delta\sigma_z = \pm 1$.

Nous poserons :

$$\begin{cases} T_q = \Sigma [\lambda_k t_{k,k+q}^+ + \mu_k t_{k+q,k}^+] \\ T'_q = \Sigma [\lambda_k t_{k,k+q}^+ + \mu_k t_{k+q,k}^+] \end{cases} \quad (69)$$

Les coefficients λ_k et μ_k devront être choisis de telle manière que les opérateurs représentent bien des excitations du système, c'est-à-dire les équations :

$$[H, T_q] = ET_q \quad \text{et} \quad [H, T'_q] = ET'_q \quad (70)$$

devront être identiquement satisfaites.

Les opérateurs T et T' représentent alternativement des opérateurs de création ou d'annihilation ; tout dépend du signe de E . Si un opérateur de création appartient au groupe T , son conjugué est l'opérateur d'annihilation correspondant et appartient au groupe T' . La réciproque est naturellement vraie.

Comme nous l'avons vu, nous devons prendre comme hamiltonien, en première approximation :

$$H \simeq H_D + H_{INDT}$$

(voir formules (24) et (66)).

Le calcul des commutateurs de H et des divers opérateurs t^+ et t , t'^+ et t' est immédiat si l'on se

reporte aux relations de définition et de commutation de ces opérateurs (voir formules (49) et (50)).

$$\begin{aligned} [H_D, t_{k,k+q}^+] &= (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) t_{k,k+q}^+ \\ [H_D, t_{k,k+q}^+] &= (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) t_{k,k+q}^+ \\ [H_D, t_{k+q,k}] &= + (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) t_{k+q,k} \\ [H_D, t_{k+q,k}] &= + (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) t_{k+q,k} \end{aligned} \quad (71)$$

$$[H_{INDT}, t_{k,k+q}^+] = -\frac{g}{N} (f_k - g_{k+q}) \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k)$$

$$\Sigma' \sin(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [t_{u,u+q}^+ + t'_{u+q,u}]$$

$$-\frac{g}{N} (f_k - g_{k+q}) \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)$$

$$\Sigma' \cos(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [t_{u,u+q}^+ + t'_{u+q,u}]$$

$$[H_{INDT}, t'_{k,k+q}] = -\frac{g}{N} (f_k - g_{k+q}) \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k)$$

$$\Sigma' \sin(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [t'_{u,u+q} + t_{u+q,u}]$$

$$-\frac{g}{N} (f_k - g_{k+q}) \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)$$

$$\Sigma' \cos(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [t'_{u,u+q} - t_{u+q,u}]$$

$$[H_{INDT}, t_{k+q,k}] = \frac{g}{N} (f_{k+q} - g_k) \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k)$$

$$\Sigma' \sin(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [t_{u,u+q}^+ + t'_{u+q,u}]$$

$$-\frac{g}{N} (f_{k+q} - g_k) \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)$$

$$\Sigma' \cos(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [t_{u,u+q}^+ - t'_{u+q,u}]$$

$$[H_{INDT}, t'_{k+q,k}] = \frac{g}{N} (f_{k+q} - g_k) \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k)$$

$$\Sigma' \sin(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [t'_{u,u+q} + t_{u+q,u}]$$

$$-\frac{g}{N} (f_{k+q} - g_k) \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)$$

$$\Sigma' \cos(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [t'_{u,u+q} - t_{u+q,u}]. \quad (72)$$

Remarquons toutefois que les relations de commutations dans lesquelles figurent H_{INDT} n'ont de sens qu'en valeur moyenne et que les commutateurs sont des fonctions de la température, par l'intermédiaire des probabilités $f_k(T)$ et $g_k(T)$.

Remplaçons maintenant dans les relations (70) les opérateurs T_q et T'_q par leurs expressions développées. Les équations couplées qui déterminent à la fois les valeurs des énergies d'excitation E_q et les coefficients λ_{kq} et μ_{kq} (à un facteur de normalisation près) en découlent immédiatement, puisque les relations (79) doivent être identiquement satisfaites (dans la suite, nous écrirons λ_k , μ_k et E , et non λ_{kq} , μ_{kq} et E_q , pour simplifier les notations).

Nous poserons :

$$\sigma = \frac{g}{N} \Sigma' \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k)$$

$$[(f_k - g_{k+q}) \lambda_k - (f_{k+q} - g_k) \mu_k]$$

$$\tau = \frac{g}{N} \Sigma' \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)$$

$$[(f_k - g_{k+q}) \lambda_k + (f_{k+q} - g_k) \mu_k]. \quad (73)$$

Les coefficients λ_k et μ_k s'expriment en fonction de σ et τ .

$$\begin{aligned}\lambda_k &= \frac{\sigma \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k) + \tau \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)}{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k - E} \\ \mu_k &= \frac{\sigma \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k) - \tau \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon'_k - E}\end{aligned}\quad (74)$$

Le report de ces expressions dans les équations (73) donne deux équations couplées en σ et τ , linéaires et homogènes.

Posons :

$$\begin{aligned}F_q(E) &= 1 - \frac{g}{N} \Sigma' \cos^2(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \\ &\quad \left[\frac{f_k - g_{k+q}}{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k - E} - \frac{f_{k+q} - g_k}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon'_k - E} \right] \\ G_q(E) &= 1 - \frac{g}{N} \Sigma' \sin^2(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \\ &\quad \left[\frac{f_k - g_{k+q}}{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k - E} - \frac{f_{k+q} - g_k}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon'_k - E} \right] \\ H_q(E) &= \frac{g}{N} \Sigma' \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \\ &\quad \left[\frac{f_k - g_{k+q}}{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k - E} + \frac{f_{k+q} - g_k}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon'_k - E} \right].\end{aligned}\quad (75)$$

Les équations en σ et τ s'écrivent :

$$\begin{aligned}\sigma G_q(E) - \tau H_q(E) &= 0 \\ -\sigma H_q(E) + \tau F_q(E) &= 0.\end{aligned}\quad (76)$$

Ce qui conduit à l'équation aux valeurs propres :

$$\Theta_q(E) \equiv F_q(E) G_q(E) - H_q^2(E) = 0. \quad (77)$$

Nous pouvons un peu simplifier l'expression de $F_q(E)$, $G_q(E)$ et $H_q(E)$. En effet, dans la moitié des termes, nous pouvons changer $k + q$ en $-k$ et k en $-(k + q)$. Si l'on tient compte alors de la symétrie des fonctions f_k , g_k et Φ_k par rapport au changement $k \rightarrow -k$, on peut écrire :

$$\begin{aligned}F_q(E) &= 1 + 2 \frac{g}{N} \Sigma'(f_k - g_{k+q}) \\ &\quad \cos^2(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \left[\frac{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k}{E^2 - (\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k)^2} \right] \\ G_q(E) &= 1 + 2 \frac{g}{N} \Sigma'(f_k - g_{k+q}) \\ &\quad \sin^2(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \left[\frac{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k}{E^2 - (\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k)^2} \right] \\ H_q(E) &= 2 \frac{g}{N} \Sigma'(f_k - g_{k+q}) \sin(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \\ &\quad \cos(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \left[\frac{E}{E^2 - (\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k)^2} \right].\end{aligned}\quad (78)$$

Les fonctions étant écrites sous cette forme, il est alors visible que la fonction $\Theta(E)$ est symétrique par rapport à E . A la racine E de l'équation $\Theta(E) = 0$ correspond toujours la racine $-E$ comme prévu.

Aux valeurs positives de E correspondent des opérateurs de création, aux valeurs négatives des opérateurs d'annihilation.

Pour déterminer les solutions de l'équation $\Theta_q(E) = 0$, nous devons placer l'une par rapport à l'autre les courbes $y_1 = F_q(E)$, $G_q(E)$ et $y_2 = H_q^2(E)$. Les pôles doubles des deux fonctions ont même coefficient : $\Theta(E)$ ne contient donc que des pôles simples et change de signe à chaque pôle. Examinons alors le comportement de cette fonction au voisinage de ses pôles. Pour simplifier, nous supposons que les valeurs de q sont très petites ; le cas où $|q| = 0$ sera étudié et nous extrapolerons les résultats.

Jusqu'ici nous n'avons fait aucune hypothèse sur les valeurs de φ_k . Pour étudier plus simplement l'équation $\Theta_q(E) = 0$, nous pourrions supposer que les fonctions φ_k sont choisies de manière à minimiser les termes d'énergie libre qui proviennent de l'hamiltonien diagonal H_D (formule (33) :

$$\begin{aligned}\text{tg } 2\varphi_k(T) &= \frac{e_0(T)}{e_k} \\ \varepsilon'_k - \varepsilon_k &= \frac{e_0(T)}{\sin 2\varphi_k}\end{aligned}\quad (79)$$

En conséquence :

$$\begin{aligned}F_0(E) &= 1 + 2 \frac{g}{N} \Sigma'(f_k - g_k) \left[\frac{e_0 \sin 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2} \right] \\ G_0(E) &= 1 + 2 \frac{g}{N} \Sigma'(f_k - g_k) \left[\frac{e_0 \sin^3 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2} \right] \\ H_0(E) &= 2 \frac{g}{N} \Sigma'(f_k - g_k) \left[\frac{E \sin^2 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2} \right]\end{aligned}\quad (80)$$

Remarquons, en passant, que $\Theta_0(0) = 0$, car $F_0(0) = G_0(0) = 0$ (cf. formule (32)). Cette racine correspond au spinon de vecteur d'onde nul : son énergie est nulle comme prévu. Soit alors :

$$t_k = 2 \frac{g}{N} (f_k - g_k) \frac{e_0 \sin 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2}.$$

Lorsque E tend vers l'une des valeurs $\pm \frac{e_0}{\sin 2\varphi_k}$, t_k tend vers l'infini ; par ailleurs, au voisinage de ces valeurs, les fonctions $F_0(E)$, $G_0(E)$ et $H_0(E)$ peuvent être remplacées par leurs équivalents.

$$\begin{aligned}F_0(E) &\simeq F_k + t_k \\ G_0(E) &\simeq G_k + \sin^2 2\varphi_k t_k \\ H_0(E) &\simeq H_k + \sin 2\varphi_k t_k.\end{aligned}$$

On en tire alors aisément :

$$\begin{aligned}\Theta_0(E) &\simeq (F_k + t_k) (G_k + \sin^2 2\varphi_k t_k) - (H_k + \sin 2\varphi_k t_k)^2 \\ &\simeq t_k (\sin^2 2\varphi_k F_k + G_k - 2 \sin 2\varphi_k H_k) = t_k\end{aligned}$$

pour

$$E \neq \pm \frac{e_0}{\sin 2\varphi_k}.$$

Ainsi se trouve précisée la nature des pôles de la fonction $\Theta_q(E)$.

Par ailleurs, la forme de l'équation $\Theta_q(E) = 0$ montre qu'il existe autant de racines que $\Theta_q(E)$ possède des poles, et ces racines doivent être toutes réelles, puisque l'introduction d'un terme de couplage supplémentaire H_{NDU} doit laisser le nombre d'excitations inchangé. Cette remarque permet alors de tracer la courbe $y = \Theta_q(E)$ (voir fig. 10).

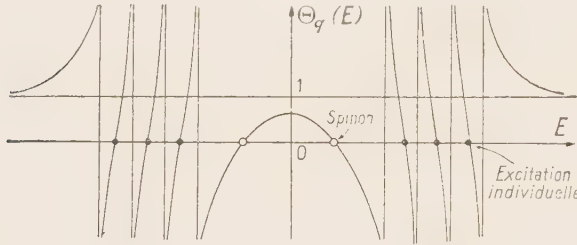


FIG. 10. — Excitations transversales.
Représentation de $\Theta_q(E)$.

Nous observons alors que toutes les racines de l'équation $\Theta_q(E) = 0$ sont voisines des pôles de $\Theta_q(E)$, à l'exception des deux racines, les plus basses en valeurs absolues qui, pour de faibles valeurs de $|q|$, sont nettement séparées de l'ensemble continu des autres racines ; ces racines isolées correspondent à une excitation de caractère collectif, comme on peut s'en rendre compte facilement, si l'on calcule les coefficients λ_k et μ_k qui lui sont associés : ce sont des spinons.

Remarquons alors que, pour que ces spinons existent réellement, il faut obligatoirement que $\Theta_q(0) > 0$, au moins pour de petites valeurs de $|q|$. Cette condition est satisfaite si les fonctions φ_k obéissent aux égalités (79), mais il n'en serait pas de même si l'on donnait aux fonctions φ_k des valeurs arbitraires.

En résumé, les énergies des excitations individuelles qui forment un ensemble quasi continu, ne sont que faiblement déplacées, et la limite inférieure de ces énergies d'excitation, pour de petites valeurs de q , est précisément e_0 . Il existe, par ailleurs, une excitation collective ou spinon associée à chaque vecteur q .

L'énergie du spinon croît à partir de zéro comme $|q|$, puis, au delà de certaines valeurs de q , se fond dans l'ensemble continu des excitations individuelles.

L'énergie du spinon, pour de faibles valeurs de $|q|$, peut être facilement calculée, et, pour $T = 0$, l'on obtient :

$$E = qC(q/q)$$

avec

$$C^2(n) = \left[\frac{4g}{Ne_0} \sum' \frac{(n \cdot \nabla \varphi_k)^2}{\sin 2\varphi_k} - \frac{2g}{Ne_0} \sum' \sin^2 2\varphi_k (n \cdot \nabla U_k)^2 \right] \left[\frac{2g}{Ne_0} \sum' \sin 2\varphi_k \cos^2 2\varphi_k \right] \left[\frac{2g}{Ne_0} \sum' \sin^2 2\varphi_k \right]^{-1}. \quad (81)$$

5. Existence des spinons et validité de la théorie.

— Comme nous l'avons vu, pour que toutes les excitations aient un sens, il faut que $\Theta_q(0) \geq 0$; et en particulier que $\Theta_0(0) > 0$; nous avons vérifié par ailleurs que cette dernière condition était satisfaite dans le cas où les φ_k obéissent aux relations (79) qui correspondent à la minimisation de l'énergie libre dans le cas où l'on néglige tous les termes non diagonaux de l'hamiltonien.

Abandonnons cette restriction et donnons aux φ_k des valeurs arbitraires mais cependant telles que la condition $\Theta_0(0) \geq 0$ soit remplie. Nous pouvons alors envisager de calculer les corrections à apporter à l'énergie libre, du fait de l'introduction des termes H_{NDU} ; la méthode utilisée serait analogue à celle qu'ont développé Brueckner, Sawada et Gell-Mann pour un gaz d'électrons libres. L'énergie libre corrigée s'exprime alors en fonction des φ_k qui peuvent être alors déterminés en minimisant cette énergie libre.

Or la condition $\Theta_0(0) \geq 0$ restreint les variations de φ_k . Par conséquence, l'énergie libre du système possède des extréma sur la surface $\Theta_0(0) = 0$ tracée dans l'espace des φ_k . Il semble alors légitime d'admettre que le minimum de l'énergie libre correspond effectivement à l'un des points de cette surface. Cette condition traduit le fait que, lorsque le vecteur $|q|$ tend vers zéro, l'énergie des spinons tend vers zéro, ce qui semble raisonnable.

Examinons alors les conséquences de cette remarque. Soit φ_{0k} les valeurs de φ_k qui satisfont aux conditions $\tan 2\varphi_k = e_0/e_k$ (e_0 étant lui-même fonctions des φ_k).

Admettons que l'introduction des termes H_{NDU} crée seulement une légère perturbation, les valeurs des φ_k seront voisines des valeurs φ_{0k} . Or, pour $T = 0$, on peut écrire en toute généralité :

$$\Theta_0(0) = F_0(0) G_0(0)$$

et de plus

$$[G_0(0)]_{\varphi_k = \varphi_{0k}} = 1 - \frac{2g}{Ne_0} \sum' \sin^2 2\varphi_{0k} > 0.$$

Donc, si l'on fait varier les valeurs de φ_k au voisinage des valeurs φ_{0k} , la fonction $G_0(0)$ reste positive. La condition $\Theta_0(0) = 0$ s'écrit donc :

$$F_0(0) \equiv 1 - \frac{2g}{N} \sum' \frac{1}{\varepsilon_k' - \varepsilon_k} = 0$$

avec

$$\varepsilon_k' - \varepsilon_k = e_k \cos 2\varphi_k + e_0 \sin 2\varphi_k \quad (\text{formules (22) et (27)})$$

et

$$e_0 = \frac{2g}{N} \sum' \sin 2\varphi_k.$$

Nous en tirons la relation :

$$\left[\frac{\partial F_0(0)}{\partial \varphi_k} \right]_{\varphi_k = \varphi_{0k}} = \left[\frac{2g}{Ne_0^2} \sum' \sin^2 2\varphi_k \right] \frac{\partial e_0}{\partial \varphi_k}$$

et, par conséquent :

$$[dF_0(0)]\varphi_k = \varphi_{0k} = \left[\frac{2g}{Ne_0^2} \Sigma' \sin^2 2\varphi_u \right] de_0. \quad (82)$$

Si, par conséquent, l'introduction de termes non diagonaux peut faire varier légèrement les paramètres φ_k , l'énergie d'activation e_0 doit toutefois rester inchangée, puisque nous avons des raisons de croire que la condition $\Theta_0(0) = 0$ doit rester satisfaite.

Naturellement, il n'en est pas de même lorsque le coefficient g devient petit par rapport à la largeur de la bande de Bloch. Dans ce cas, si l'on tient compte des termes non diagonaux, l'énergie associée à un état de base métallique peut devenir plus basse que l'énergie de l'état de base antiferromagnétique ; il y a alors, dans ce cas, transition brusque de l'état isolant à l'état métallique.

6. Excitations longitudinales. Théorie plus complète. — Examinons maintenant la forme exacte des excitations longitudinales (avec conservation du spin). Nous poserons :

$$L_q = \Sigma [\lambda_k l_{k,k+q}^+ + \mu_k l_{k+q,k}]. \quad (83)$$

Le vecteur q est un vecteur quelconque de la zone de Brillouin. Les coefficients λ_k et μ_k seront choisis de telle manière que les opérateurs L_q représentent bien des excitations du système, c'est-à-dire que les équations

$$[H, L_q] = EL_q \quad (84)$$

devront être identiquement satisfaites.

Les opérateurs L représentent alternativement des opérateurs de création ou d'annihilation, tout dépend du signe de E . Les opérateurs de création ou d'annihilation sont naturellement conjugués comme on le vérifie sur l'équation (84).

Comme hamiltonien, nous devons prendre, en première approximation :

$$H = H_D + H_{INDL} \quad (\text{voir formules (21) et (67)}).$$

Le calcul des commutateurs de H et des opérateurs l^+ et l est immédiat, si l'on se reporte aux relations de définition et de commutation de ces opérateurs (voir formules (57) et (58)).

$$\begin{aligned} [H_D, l_{k,k+q}^+] &= (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k) l_{k,k+q}^+ \\ [H_D, l_{k+q,k}] &= (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon'_k) l_{k+q,k} \\ [H_{INDL}, l_{k,k+q}^+] &= \left[\frac{2g(q) - g}{N} \right] (f_k - g_{k+q}) \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \\ &\quad \Sigma' \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ - l_{u+q,u}] \\ &= \frac{g}{N} (f_k - g_{k+q}) \cos(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \\ &\quad \Sigma' \cos(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ + l_{u+q,u}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [H_{INDL}, l_{k+q,k}] &= \left[\frac{2g(q) - g}{N} \right] (f_{k+q} - g_k) \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \\ &\quad \Sigma' \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ - l_{u+q,u}] \\ &\quad + \frac{g}{N} (f_k - g_{k+q}) \cos(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \\ &\quad \Sigma' \cos(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [l_{u,u+q}^+ + l_{u+q,u}]. \end{aligned} \quad (85)$$

Remarquons que les relations de commutation dans lesquelles figurent H_{INDL} n'ont de sens qu'en valeur moyenne et que les commutateurs sont des fonctions de la température par l'intermédiaire des probabilités $f_k(T)$ et $g_k(T)$.

Remplaçons maintenant dans la relation (84) l'opérateur L par son expression développée. Nous en tirons des équations couplées qui permettent à la fois de calculer les valeurs de l'énergie d'interaction E et des coefficients λ_k et μ_k .

Nous poserons :

$$\begin{aligned} \sigma &= \left[\frac{2g(q) - g}{N} \right] \Sigma' \sin(\Phi_{u+q} - \Phi_u) \\ &\quad [(f_u - g_{u+q}) \lambda_u + (f_{u+q} - g_u) \mu_u] \\ \tau &= \frac{g}{N} \Sigma' \cos(\Phi_{u+q} + \Phi_u) [(f_u - g_{u+q}) \lambda_u - (f_{u+q} - g_u) \mu_u] \end{aligned} \quad (86)$$

Les coefficients λ_k et μ_k s'expriment en fonction de σ et de τ .

$$\begin{aligned} \lambda_k &= \frac{-\sigma \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) + \tau \cos(\Phi_{k+q} + \Phi_k)}{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k - E} \\ \mu_k &= \frac{\sigma \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) + \tau \cos(\Phi_{k+q} + \Phi_k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon'_k - E} \end{aligned} \quad (87)$$

Le report de ces expressions dans les équations (86) donne deux équations couplées en σ et τ . Les équations en σ et τ s'écrivent :

$$\begin{aligned} \sigma F_q(E) - \tau \left(\frac{2g(q) - g}{g} \right) H_q(E) &= 0 \\ \sigma H_q(E) + \tau G_q(E) &= 0. \end{aligned} \quad (88)$$

Ce qui conduit à l'équation aux valeurs propres :

$$\Theta_q(E) \equiv F_q(E) G_q(E) + \left[\frac{2g(q) - g}{g} \right] H_q^2(E) = 0. \quad (89)$$

Après simplification les expressions $F_q(E)$, $G_q(E)$ et $H_q(E)$ prennent les formes suivantes :

$$\begin{aligned} F_q(E) &= 1 - 2 \left(\frac{2g(q) - g}{N} \right) \Sigma' (f_k - g_{k+q}) \\ &\quad \sin^2(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \left[\frac{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k}{E^2 - (\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k)^2} \right] \\ G_q(E) &= 1 + 2 \frac{g}{N} \Sigma' (f_k - g_{k+q}) \\ &\quad \cos^2(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \left[\frac{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k}{E^2 - (\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k)^2} \right] \\ H_q(E) &= -2 \frac{g}{N} \Sigma' \sin(\Phi_{k+q} - \Phi_k) \\ &\quad \cos(\Phi_{k+q} + \Phi_k) \left[\frac{\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k}{E^2 - (\varepsilon'_{k+q} - \varepsilon_k)^2} \right] \end{aligned} \quad (90)$$

Les fonctions étant écrites sous cette forme, il est visible que la fonction $\Theta(E)$ est symétrique par rapport à E . Aux valeurs positives de E correspondent des opérateurs de création d'excitation, aux valeurs opposées de E des opérateurs d'annihilation qui leur sont associés.

Remarquons encore que $\Theta_q(E)$ ne contient que des pôles simples, et par conséquent, change de signe à chaque pôle. Le nombre de racines de l'équation $\Theta_q(E) = 0$ sera encore égal au nombre de pôles de la fonction $\Theta_q(E)$.

L'étude générale des excitations étant difficile, étudions simplement le cas où $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Nous supposons que les fonctions φ_k obéissent aux égalités (78) et que la température T est nulle.

Dans ce cas simple, nous pourrions poser :

$$g(q) \simeq \frac{\gamma}{q^2} = \frac{4\pi e^2 n}{q^2} \quad \text{et} \quad \mathbf{q} = \mathbf{v}q. \quad (91)$$

Les différentes fonctions s'expriment alors simplement en fonction des φ_k .

$$F_0(E) = 1 - \frac{4\gamma}{N} \sum' (\mathbf{v}\nabla \Phi_k)^2 \frac{e_0 \sin 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e^2}$$

$$G_0(E) = 1 + 2 \frac{g}{N} \sum' \frac{e_0 \sin 2\varphi_k \cos^2 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2} \quad (92)$$

$$\left[\frac{1}{q} H_q(E) \right]_{q=0} = -2 \frac{g}{N} \sum' (\mathbf{v}\nabla \Phi_k) \frac{e_0 \sin 2\varphi_k \cos 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2} = 0.$$

L'équation aux valeurs propres s'écrit alors :

$$\Theta_0(E) \equiv F_0(E) G_0(E) = 0.$$

Les valeurs propres E sont donc solutions de l'une ou l'autre des équations $F_0(E) = 0$ ou $G_0(E) = 0$. Dans chaque équation, le nombre de racines est égal au nombre de pôles des fonctions $F_0(E)$ et $G_0(E)$, mais les fonctions $F_0(E)$ et $G_0(E)$ comportent moitié moins de pôles que les fonctions $F_q(E)$ et $G_q(E)$, puisque, pour $\mathbf{q} = 0$, nous aurons

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{-\mathbf{k}}.$$

Le nombre total de racines est donc bien conservé comme il se doit.

Les allures des fonctions $F_0(E)$ et $G_0(E)$ sont représentées sur les figures 11 et 12.

Examinons les racines de l'équation $G_0(E) = 0$. Nous remarquons que $G_0(e_0) = 0$, et que toutes les excitations qui correspondent à ces racines ont le caractère d'excitations individuelles, caractérisées par une énergie d'activation e_0 et forment un ensemble quasi-continu.

Étudions alors les racines de l'équation $F_0(E) = 0$. A ces racines correspondent des excitations individuelles qui forment un ensemble quasi-continu et une excitation collective. Comme toujours, pour les excitations individuelles, il existe une énergie d'activation e_0 . L'excitation collective, quand elle existe, est du type plasmon.

Son énergie est nettement supérieure à celle de toutes les excitations individuelles.

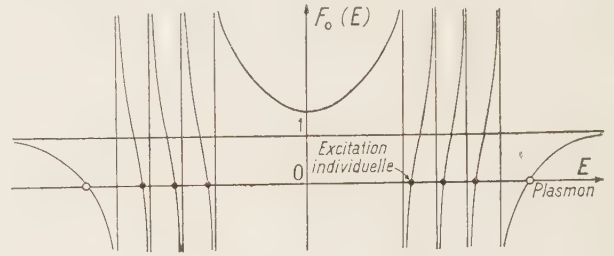


FIG. 11. — Excitations longitudinales. Représentations de $F_0(E)$.

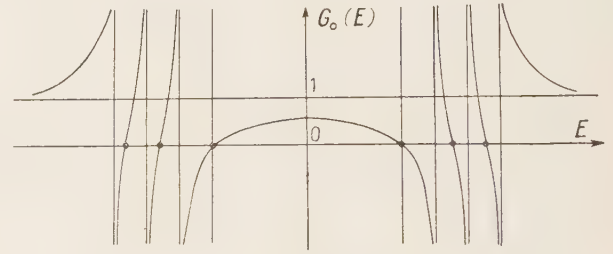


FIG. 12. — Excitations longitudinales. Représentation de $G_0(E)$.

L'énergie du plasmon peut se déduire de l'équation implicite en E (formules (91) et (92)) :

$$\frac{2e^2}{\pi^2} \int_{DZ} (\mathbf{v}\nabla \Phi_k)^2 \frac{e_0 \sin 2\varphi_k}{E^2 \sin^2 2\varphi_k - e_0^2} d^3 k = 1. \quad (93)$$

Nous pouvons évaluer approximativement l'énergie E du plasmon en procédant comme au paragraphe III-6 et en définissant une énergie de coupure e_c .

La formule (105) se transforme et donne :

$$\frac{e^2 S^2 e_0^2 e_c}{6\pi^5 n} \int_0^{e_c} \frac{(e_0^2 + e^2)^{-3/2}}{E^2 - e_0^2 - e^2} de = 1 \quad (94)$$

(S représente la surface de la zone réduite dans l'espace des vecteurs d'onde).

En particulier, dans le cas où $E^2 \gg e_0^2 + e_c^2$, on obtient approximativement :

$$E^2 = \frac{e^2 S^2}{6\pi^5 n} \left(\frac{e_0^2}{\sqrt{e_0^2 + e_c^2}} \right). \quad (95)$$

L'énergie des plasmons décroît donc avec e_0 comme on pouvait s'y attendre.

En résumé, nous observons que, pour toutes les excitations individuelles, l'introduction dans l'hamiltonien des termes non diagonaux H_{NDU} laisse subsister une énergie d'activation e_0 . Toutefois, à côté des excitations individuelles, il existe des excitations de caractère collectif, spinons et plasmons, mais ces dernières ne détruisent pas le caractère isolant du système.

VIII

APPLICATIONS DE LA THÉORIE
AUX MODÈLES DÉSORDONNÉS

1. **Remarques générales.** — Jusqu'ici nous avons supposé que le réseau ionique qui constitue notre modèle est ordonné et facilement décomposable en deux sous-réseaux également ordonnés. Nous avons, de plus, admis que le nombre des électrons était égal au nombre des ions.

Or, dans les antiferromagnétiques non stoechiométriques comme Ti_2O^* ($n \neq 3$), les atomes constituants ne peuvent former un réseau ordonné. Dans les bandes d'impureté, il en est de même, et les centres d'impureté sont en général répartis tout à fait au hasard. De plus, les spécimens semi-conducteurs contenant le plus souvent plusieurs types d'impuretés, il y a compensation partielle. Ainsi, par exemple, aux basses températures, dans un spécimen de type n , plusieurs électrons provenant des niveaux donneurs sont captés par les impuretés acceptrices. Le nombre des électrons qui se déplacent dans la bande formée par les impuretés donatrices est donc inférieur au nombre des ions qui constituent le support de cette bande. L'expérience montre alors que, même dans ce cas, tout se passe comme s'il existait une énergie d'excitation pour les électrons de la bande d'impureté.

Ce phénomène est difficile à expliquer si l'on part d'un schéma de bandes rigides. Un essai d'interprétation a toutefois été donné par Mott [5]. Il part du fait qu'un centre minoritaire chargé doit retenir autour de lui une charge égale et opposée de façon à sauvegarder la neutralité électrique. Ainsi pour un spécimen de type n , si un centre accepteur capte un électron, il devient chargé, et doit retenir un trou. Il admet alors que ce trou ne peut devenir tout à fait libre que si on lui fournit une énergie suffisante pour l'arracher au centre accepteur. Cette interprétation, toutefois, semble douteuse : on peut, en effet, admettre que la charge compensatrice est simplement due à la polarisation des électrons de la bande d'impureté due aux centres donneurs.

Reprenant alors la question sous un angle nouveau, nous verrons que, par application directe de notre théorie au cas désordonné, on peut montrer que, pour de faibles densités en impureté, les électrons de la bande d'impureté ne peuvent être excités sans énergie d'activation ; c'est cette question que nous allons maintenant étudier.

2. **Extension de la théorie.** — Soit alors un grand nombre d'électrons en mouvement dans un potentiel aléatoire, créé par un réseau désordonné d'ions et par les charges moyennes dues aux électrons. Les solutions du problème à un électron sont

des ondes analogues aux ondes de Bloch. On peut encore définir approximativement pour chacune de ces ondes un vecteur d'onde $\mathbf{k}$. Dans le cas à une dimension, la correspondance entre un vecteur $\mathbf{k}$ et sa fonction d'onde est automatique, même si le potentiel n'est pas périodique ; en effet, le nombre k peut être relié au nombre de zéros des fonctions d'onde supposées réelles. Dans le cas tridimensionnel, la situation est plus délicate ; en fait, la plupart des méthodes d'approximation utilisées pour calculer les fonctions d'onde dans l'espace à trois dimensions, font appel plus ou moins implicitement à la notion de vecteur d'onde. Dans le cas général, on peut donc, sans grande erreur, associer à chaque onde son vecteur d'onde $\mathbf{k}$.

Simplement, l'introduction d'un potentiel aléatoire tend à élargir la bande de Bloch en favorisant la création de queues de bande vers les hautes et aussi les basses énergies.

Formellement, l'hamiltonien de Bloch est donc identique que l'on se place dans le cas ordonné ou le cas désordonné. Toutefois, la notion de zone de Brillouin perd toute signification nette, et les niveaux $E_{\mathbf{k}}$ ne sont plus périodiques par rapport à $\mathbf{k}$.

L'hamiltonien d'interaction garde lui aussi une forme analogue, mais la conservation des vecteurs d'onde n'est plus qu'approximative. Plus précisément, dans un réseau ordonné, l'hamiltonien d'interaction contient deux sortes de termes : les termes normaux pour lesquels la somme des vecteurs d'onde appartiennent à la première zone de Brillouin est strictement conservée, et les termes « Umklapp » pour lesquels cette somme n'est conservée qu'à une translation du réseau réciproque près. Si donc le réseau est perturbé, les termes normaux seront à peu près conservés, mais il est normal de penser que les termes « Umklapp » seront très sensiblement modifiés.

Voyons alors comment notre méthode peut être appliquée au cas désordonné. Soit S la surface de Fermi associée à l'énergie du type de Bloch et V le volume de l'espace réciproque intérieure à cette surface. La surface de Fermi, en général, n'est pas sphérique. En effet, un réseau plus ou moins désordonné conserve souvent des directions cristallines à peu près définies comme cela se rencontre dans les antiferromagnétiques. De même, dans les semi-conducteurs où les centres d'impureté sont répartis complètement au hasard, la surface de Fermi associée à ces centres possède la symétrie du cristal porteur. La forme de la surface de Fermi pourra rappeler celle d'un polyèdre simple ; par exemple, dans le cas d'un cristal cubique, le polyèdre sera un cube ou un octaèdre.

Ces polyèdres seront tels que les faces opposées puissent se correspondre deux à deux par translation. Soit $\mathbf{p}$, ces translations. Pour un cube, par exemple, nous aurons trois translations $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ et $\mathbf{p}_3$ parallèles aux arêtes du cube. Le volume du cube

sera pris égal à V , c'est-à-dire qu'il sera tel qu'il contienne autant de niveaux qu'il y a d'électrons dans la bande que nous considérons. Le polyèdre choisi jouera alors le rôle de zone réduite.

Dans le cas ordonné, à chaque vecteur $\mathbf{k}$ de la demi-zone réduite, était associé un vecteur $\mathbf{k} + \mathbf{p}$ extérieur à cette zone. De même, ici, nous associerons à chacun des vecteurs $\mathbf{k}$ intérieur au polyèdre, l'un des vecteurs $\mathbf{k} \pm \mathbf{p}_j$. Contrairement au cas ordonné, les différents vecteurs $\mathbf{p}_j$ ne sont pas équivalents entre eux, de même que les vecteurs $2\mathbf{p}_j$ ne sont pas équivalents à zéro. Par conséquent, le signe et l'indice j du vecteur choisi dépendront de la région du polyèdre à laquelle appartient le vecteur $\mathbf{k}$. Ainsi un cube de centre O sera décomposé en 6 pyramides de centre O ayant pour bases les faces du cube. Les faces opposées du polyèdre se correspondent point par point. Le vecteur correspondant à $\mathbf{k}$ sera noté $\mathbf{k}'$.

Nous pouvons alors effectuer une transformation analogue à la transformation définie en III-3 (à condition de remplacer $\mathbf{k} + \mathbf{p}$ par $\mathbf{k}'$). Comme précédemment, nous obtenons ainsi un abaissement de l'énergie de base du système. Ce résultat est particulièrement facile à prévoir si l'on se réfère au concept de paires, comme au paragraphe VI. Le gain d'énergie provient de l'échange entre paires. Les termes directs et les termes « Umklapp » participent à cet échange.

Dans le cas ordonné, le choix du vecteur $\mathbf{p}$ est impératif, parce qu'alors les termes directs et les termes « Umklapp » doivent apporter leur contribution, pour que l'énergie de l'état de base soit minimum. Il n'en est pas de même dans le cas désordonné ; en effet la conservation rigoureuse des moments n'est pas imposée aux termes « Umklapp », et la contribution de ces termes est très faible. Au contraire, le gain d'énergie obtenu grâce à la transformation est d'autant plus important que l'échange porte sur un plus grand nombre de paires. Il faut que la demi-bande inférieure soit pleine. C'est pourquoi le volume du polyèdre n'est pas arbitraire ; il doit contenir autant de niveaux qu'il y a d'électrons dans la bande. Les valeurs des $\mathbf{p}_j$ doivent donc s'ajuster automatiquement de façon que la demi-bande inférieure soit pleine, ce qui conduit à une minimisation de l'énergie de l'état de base.

Ainsi l'on peut comprendre pourquoi dans les bandes d'impuretés aux faibles densités, une énergie d'activation d'impureté se manifeste toujours, même dans les spécimens partiellement compensés.

Du point de vue pratique, l'état de base peut être calculé en ne tenant compte que des termes diagonaux de l'hamiltonien. La forme de H_D reste pratiquement inchangée. Toutefois, les termes d'échange sont scindés en plusieurs groupes, chaque groupe étant associé à l'un des vecteurs $\mathbf{p}_j$. Les vecteurs d'onde appartenant à la région j seront notés $\mathbf{k}_j$ et leurs vecteurs conjugués seront

$\mathbf{k}'_j = \mathbf{k}_j \pm \mathbf{p}_j$. Les termes « Umklapp » étant négligés, les seuls échanges possibles seront du type normal (voir figure 13 et n'interviendront qu'entre paires appartenant à la même région j).

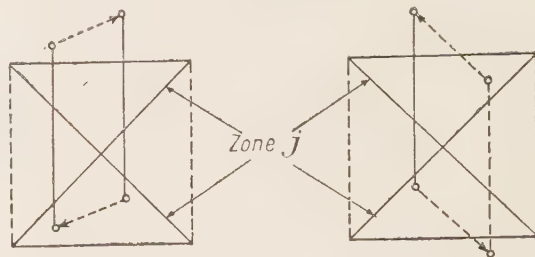


Fig. 13. — Échanges normaux pour un réseau désordonné

L'hamiltonien diagonal s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H_D = \sum_{\mathbf{k}} [& (E_{\mathbf{k}} \cos^2 \varphi_{\mathbf{k}}^{\varepsilon} + E_{\mathbf{k}'} \sin^2 \varphi_{\mathbf{k}}^{\varepsilon}) A_{\mathbf{k}}^{+\varepsilon} A_{\mathbf{k}}^{\varepsilon} \\
 & + (E_{\mathbf{k}} \sin^2 \varphi_{\mathbf{k}}^{\varepsilon} + E_{\mathbf{k}'} \cos^2 \varphi_{\mathbf{k}}^{\varepsilon}) B_{\mathbf{k}}^{+\varepsilon} B_{\mathbf{k}}^{\varepsilon}] + H_{ICD} \\
 & - 2 \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{k}_u} [A_{\mathbf{k}}^{+\varepsilon} A_{\mathbf{k}}^{\varepsilon} + B_{\mathbf{k}}^{+\varepsilon} B_{\mathbf{k}}^{\varepsilon}] [A_{\mathbf{u}}^{+\varepsilon} A_{\mathbf{u}}^{\varepsilon} + B_{\mathbf{u}}^{+\varepsilon} B_{\mathbf{u}}^{\varepsilon}] \\
 & - \frac{g}{4N} \sum_j \left[\sum_{\mathbf{k}_j, \mathbf{u}_j} \sin 2\varphi_{\mathbf{k}_j} (A_{\mathbf{k}_j}^{+\varepsilon} A_{\mathbf{k}_j}^{\varepsilon} - B_{\mathbf{k}_j}^{+\varepsilon} B_{\mathbf{k}_j}^{\varepsilon}) \right. \\
 & \left. \sin 2\varphi_{\mathbf{u}_j} (A_{\mathbf{u}_j}^{+\varepsilon} A_{\mathbf{u}_j}^{\varepsilon} - B_{\mathbf{u}_j}^{+\varepsilon} B_{\mathbf{u}_j}^{\varepsilon}) \right] \quad (96)
 \end{aligned}$$

(la notation $\sum_{\mathbf{k}_j}$ indique que la sommation se fait sur tous les vecteurs $\mathbf{k}$ intérieurs à la zone j). Le terme H_{ICD} est un terme coulombien sans importance pratique dans notre calcul.

La fonction d'onde de l'état de base sera toujours :

$$F = \prod_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}^{+\varepsilon} B_{\mathbf{k}}^{+\varepsilon} F_0.$$

Tous les zones j étant supposées identiques, on pourra définir une énergie d'excitation e_0 unique :

$$e_0 = e_{0j} = \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{k}_j} \sin 2\varphi_{\mathbf{k}_j}. \quad (97)$$

L'énergie de l'état de base sera minimum, si l'on a encore :

$$\operatorname{tg} 2\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{e_0}{e_{\mathbf{k}}} \quad \text{avec} \quad e_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}. \quad (98)$$

On remarque que l'énergie d'excitation est plus faible que dans le cas ordonné. Supposons, par exemple, le polyèdre cubique : tout se passe comme si le coefficient g avait été remplacé par $g/6$. L'omission des termes « Umklapp » en est la cause directe.

Notre théorie s'applique donc au cas désordonné moyennant quelques modifications ; ce résultat n'a rien d'étonnant. En effet, nous avons vu précédemment que le gain d'énergie obtenu provient de

la ségrégation partielle d'électrons de spins opposés sur deux sous-réseaux différents. Or, pour que cette condition soit réalisée, peu importe que les réseaux soient ordonnés ou non et peu importe que le nombre des électrons soit vraiment égal au nombre des ions, pourvu que la différence soit petite.

Toutefois, et comme dans le cas ordonné, pour que ce processus soit effectivement réalisé, il faut que l'énergie du système dans cet état de ségrégation partiel soit inférieure à l'énergie de l'état métallique, compte tenu de l'énergie de corrélation classique. Cette énergie de corrélation est celle que l'on peut calculer, quand on tient compte de la modification de l'état de base due à l'introduction des termes H_{NDU} définis au paragraphe VIII.

IX

DENSITÉ DES IONS ET PASSAGE DE L'ÉTAT MÉTALLIQUE À L'ÉTAT ANTIFERROMAGNÉTIQUE PARTIEL

L'énergie de l'état de base du système supposé désordonné ou non possède en général pour des variations des fonctions φ_k plusieurs extrema. L'état métallique ($\varphi_k = 0$) correspond toujours à l'une de ces valeurs extrêmes de l'énergie. Cette propriété est évidente, puisque tout changement des φ_k en $-\varphi_k$ laisse l'énergie de base invariante ; en effet, les spins associés aux sous-réseaux A et B sont implicitement interchangeables. Pour de fortes densités ioniques, cet état métallique est stable ; c'est l'état de base du système.

Par ailleurs, quand la densité décroît, il apparaît un état antiferromagnétique partiel tel que l'énergie de base associée à cet état soit aussi minimum pour de petites valeurs de φ_k . Une première condition pour qu'un tel état puisse apparaître, a été donnée au paragraphe IV-7 ; pour que notre modèle présente réellement une bande interdite de largeur η ($\eta < e_0$), il faut que l'énergie e_0 soit supérieure à la fluctuation maximum de l'énergie de Bloch sur la surface de la zone réduite. Cette condition ne peut être réalisée que si la densité électronique est assez basse, mais ce n'est pas un critère suffisant pour affirmer que l'état antiferromagnétique obtenu possède réellement une énergie inférieure à celle de l'état de base métallique.

En effet, pour comparer les énergies des deux états, il faut tenir compte de l'énergie de corrélation électronique. La réduction de l'énergie obtenue ainsi est due à un effet de polarisation des électrons et n'a été calculée que pour un gaz d'électrons libres.

Toutefois cette énergie de corrélation est certainement bien plus importante pour un état métallique que pour un état antiferromagnétique partiel. Il paraît donc assez normal d'admettre avec Mott [5] qu'au voisinage d'une certaine densité

électronique critique, il y a passage brusque de l'état métallique à l'état isolant.

Pour nous fixer les idées, nous pouvons examiner le comportement d'un gaz d'électrons libres ; la densité est définie par le nombre sans dimension r_s (voir I-1). Essayons alors d'estimer la valeur de r_s qui correspond au point de transition. (Nous noterons : $a_0 = \hbar^2/me^2$ rayon de Bohr ; $E_0 = \hbar^2/2ma_0^2$ énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène).

L'énergie des électrons libres a été calculée par Gell-Mann, Brueckner et Sawada [4] ; on obtient pour l'énergie de base, par électron :

$$E_L = E_B + E_E + E_{E'} + E_C \quad (99)$$

E_B est l'énergie de Bloch

$$\frac{E_B}{E_0} = -\frac{3}{5} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2} - \frac{2,21}{r_s^2} \quad (100)$$

E_E est l'énergie d'échange

$$\frac{E_E}{E_0} = -\frac{3}{2\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0,916}{r_s} \quad (101)$$

$E_{E'}$ est aussi un terme d'échange, obtenu par un calcul de perturbation au deuxième ordre ; il vaut

$$E_{E'}/E_0 = 0,046 \quad (102)$$

E_C est l'énergie de corrélation

$$\frac{E_C}{E_0} = \frac{3}{4\pi} \int_0^\infty q^3 dq \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{du}{\alpha^2 r_s^2} \left\{ \text{Log} \left[1 + \frac{\alpha r_s}{\pi^2 q^2} Q_q(u) \right] - \frac{\alpha r_s}{\pi^2 q^2} Q_q(u) \right\}$$

avec

$$Q_q(u) = \int_{\substack{|p| < 1 \\ |p+q| > 1}} d^3 p \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{itua} \exp \left[-|t| \left(\frac{q^2}{2} + qp \right) \right].$$

Les variations de la fonction $E_L(r_s)$ obtenues par intégration numérique sont représentées sur la figure 14. Remarquons que les approximations

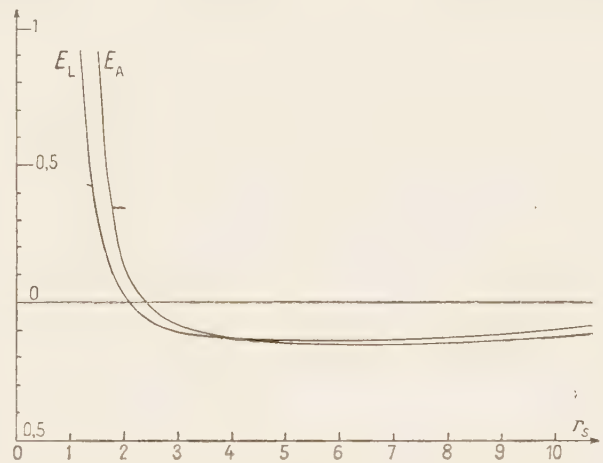


FIG. 14. — Énergies comparées d'un système d'électrons libres dans l'état métallique (E_L) et dans l'état isolant antiferromagnétique (E_A).

faites sont surtout valables pour de petites valeurs de r_s ; néanmoins, par extrapolation, nous pouvons

utiliser la formule (99) pour estimer l'ordre de grandeur de la valeur de r_s au point de transition.

Calculons maintenant l'énergie de l'état de base du système antiferromagnétique ; l'énergie de corrélation qui est faible, sera négligée. La première tâche consiste alors à évaluer le coefficient g . Nous remarquons sur la formule (21) que l'énergie d'échange vaut $E_E = -g/4$.

Identifions cette valeur à la valeur de E_E calculée pour un gaz d'électrons libres (101). On obtient ainsi une valeur très approximative de g , soit :

$$g = \frac{6}{\pi} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{E_0}{r_s} = \frac{3,66}{r_s} E_0. \quad (103)$$

Nous pouvons maintenant supposer que, pour un gaz d'électrons libres antiferromagnétiques, le réseau est cubique centré, ce qui implique que la zone réduite est un cube d'arête p .

Posons :

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{r_s^3} E_0. \quad (104)$$

L'énergie d'excitation e_0 et l'énergie de l'état de base E_A sont données par les équations implicites suivantes :

$$e_0 = \mu S$$

$$\left(1 - \frac{S^2}{2}\right) \text{Arg sh} \left(\frac{1}{S}\right) + 2S - \frac{3}{2} \sqrt{1 + S^2} = \frac{\mu}{3g}$$

$$E_A = \mu \left[\frac{3}{2} \frac{S^2}{2} \left(S^2 - \frac{3}{2} \right) \text{Arg sh} \left(\frac{1}{S} \right) + \frac{\sqrt{1 + S^2}}{8} (1 + 16 S^2) - \frac{11}{4} S^3 \right] - \frac{g}{4}. \quad (105)$$

Les variations de la fonction $E_A(r_s)$ sont représentées sur la figure 14. Le point de transition se détermine par l'équation $E_A(r_s) = E_L(r_s)$. On trouve ainsi $r_s = 4$. Cette valeur est évidemment trop petite, puisque une telle valeur correspond aux densités électroniques que l'on rencontre dans les alcalins ; toutefois, nous remarquons que la valeur de r_s au point de transition dépend fortement de la valeur de g choisie. Pour déterminer le point de transition avec quelque précision, il faudrait calculer très soigneusement l'énergie d'échange. Il est toutefois vraisemblable que le point de transition corresponde aux valeurs de r_s voisines de 7 ou 8.

X

ANTIFERROMAGNÉTIQUES ET BANDES D'IMPURETÉ. GÉNÉRALISATION DE LA THÉORIE.

Les résultats obtenus sur les modèles simples étudiés jusqu'ici permettent de mieux comprendre les anomalies de conductivité que l'on peut observer

dans les antiferromagnétiques et les semi-conducteurs impurs, phénomènes décrits dans les premiers chapitres.

Ces anomalies s'expliquent qualitativement, si l'on admet que, par suite de l'interaction coulombienne entre électrons au-dessous d'une certaine densité d'ions et d'électrons, il apparaît une faille dans les bandes d'énergie, la largeur de la faille dépendant à la fois des densités électroniques et de la température.

Le mécanisme d'un tel phénomène a été analysé sur un modèle simplifié. Malheureusement, l'application directe de la théorie à des exemples concrets reste difficile. En effet, le problème se complique du fait que les états associés aux orbitales atomiques sont en général dégénérés ou presque dégénérés. Il faut donc admettre que les électrons peuvent occuper plusieurs orbitales sur le même ion et non plus une seule comme nous l'avons supposé jusqu'ici.

Cette situation se rencontre dans les antiferromagnétiques. En effet, les niveaux intéressants appartiennent à la couche $3d$; il y a donc dégénérescence. En fait, comme nous l'avons vu, l'existence d'un champ cristallin lève certaines dégénérescences ; néanmoins, au centre de la zone de Brillouin, il subsiste toujours des dégénérescences compatibles avec les symétries du cristal.

Une situation analogue se présente dans les semi-conducteurs, comme le germanium et le silicium. Examinons d'abord le cas des semi-conducteurs de type n. La bande de conduction présentant toujours un certain nombre de vallées équivalentes, il s'ensuit que les niveaux d'impuretés donneurs doivent être fortement dégénérés.

En fait, les fonctions d'ondes électroniques relatives aux centres d'impureté forment des représentations du groupe des symétries du cristal.

On obtient donc ainsi, pour chaque niveau de type hydrogénoïde, autant de niveaux qu'il y a de vallées. Tous ces niveaux sont dégénérés ou presque dégénérés ; toutefois, il est vraisemblable que le niveau fondamental soit légèrement séparé des autres niveaux et corresponde aux valeurs $\alpha_j = 1$.

Ainsi, seule la fonction la plus symétrique garde une valeur finie non nulle au voisinage du centre d'impureté. Or, à proximité de l'impureté, l'effet d'écran tend à diminuer ; l'électron qui gravite autour de l'impureté est donc plus fortement attiré aux courtes distances. L'amplitude de la fonction d'onde sur l'atome d'impureté est donc plus forte que ne le prévoit la théorie classique. Il en résulte donc un abaissement de ce niveau, ce qui lève la dégénérescence.

A priori, cet effet doit être particulièrement sensible dans le silicium, car la dimension des orbitales y est plus petite que dans le germanium. De fait, pour le silicium, l'abaissement d'énergie est de l'ordre de 0,013 eV (voir Kohn [49]).

Cette énergie, toutefois, est encore de l'ordre de grandeur de l'énergie d'excitation des électrons qui se déplacent dans la bande d'impureté. En conséquence, il est difficile de négliger les interactions entre les différents niveaux qui découlent de la multiplicité des vallées de la bande de conduction, et particulièrement en ce qui concerne le germanium. La structure des bandes d'impureté, compte tenu des interactions coulombiennes, doit donc être assez compliquée pour de faibles densités de centres.

Dans les semi-conducteurs de type *p*, silicium ou germanium, la bande de valence possède un maximum unique situé au centre de la zone de Brillouin. Le niveau d'impureté fondamental est alors non dégénéré, mais la fonction d'onde ne possède pas de forme simple, ce qui complique grandement le problème. Par ailleurs, il existe aussi des niveaux excités assez voisins de l'état fondamental.

Toutes ces éventualités, présentent un caractère commun : l'existence de niveaux excités voisins du niveau fondamental. Quand les centres d'impureté sont suffisamment rapprochés, ces niveaux donnent naissance à des bandes. Les fonctions de Wannier associées aux bandes excitées sont orthogonales aux fonctions de Wannier de l'état fondamental. Cette remarque suggère, qu'au cas où deux électrons doivent être placés sur le même ion, il puisse être plus intéressant du point de vue énergétique d'attribuer au deuxième électron une orbite corres-

pondant à un état excité de l'ion, de façon à réduire l'énergie de répulsion coulombienne. Il semble donc que l'on soit obligé de considérer l'ensemble des bandes provenant des niveaux dégénérés et quasi-dégénérés ; l'hamiltonien prend par conséquent une forme compliquée, puisqu'il fait intervenir des couplages entre les différentes bandes.

Il semble toutefois que les principes qui nous ont guidé dans l'étude de modèles simples puissent s'appliquer à ces structures compliquées.

Les transformations utilisées permettraient encore de passer continûment de la représentation de Bloch à celle d'Heitler et London.

Naturellement, on aboutirait à des conclusions similaires : passage de l'état métallique à l'état isolant quand la densité électronique du système décroît et existence d'une énergie d'excitation $e_0(T)$ variable avec la température. On pourrait encore définir des pseudo-niveaux d'énergie, variables avec la température. Les excitations se décomposeraient encore en excitations individuelles et excitations collectives : plasmons et spinons.

Je remercie M. le Pr Y Rocard qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et je veux exprimer toute ma gratitude à M. le Pr P. Aigrain qui m'a guidé pendant ces dernières années et dont la bienveillance et les conseils m'ont toujours été si précieux.

Manuscrit reçu le 2 mars 1959.

BIBLIOGRAPHIE

- [2] GELL-MANN (M.) et BRUECKNER (K. A.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 364.
- [4] SAWADA (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 369. KAWADA (K.), BRUECKNER (K. A.), FUKUDA (N.) et BROUT (R.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 507.
- [5] MOTT (N. F.), *Suppl. Nuovo Cimento*, 1958, **7**, 318.

Les références des articles antérieurs de Mott se trouvent dans cette publication.

- [19] KOHN (W.), "Solid State Physics", V, p. 258, Academic Press, New York, 1957.
- [28] DES CLOIZEAUX (J.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 696.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Radioactivité β du neutron

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 Mars 1959,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

